

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de Génie mécanique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie mécanique

Spécialité : Génie Des Matériaux

Par

➤ **BELFERKOUS RIHEM LOUIZA**

Intitulé

***Élaboration par électrodéposition et caractérisation
des couches minces de CdS/FTO : Application à la
photodégradation du bleu de méthylène***

Soutenu le : 29/06/2026

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Dr. Z. Rouabah</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>Université Mohamed El bachir El Ibrahimi B.B.A</i>
<i>Dr. A. Khaldi</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur 1</i>	<i>Université Mohamed El bachir El Ibrahimi B.B.A</i>
<i>Dr. M.R. Khelladi</i>	<i>Pr</i>	<i>Encadreur 2</i>	<i>Université Mohamed El bachir El Ibrahimi B.B.A</i>
<i>Dr. M. Bentoumi</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université Mohamed El bachir El Ibrahimi B.B.A</i>
<i>Dr. M. Baali</i>	<i>MAA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université Mohamed El bachir El Ibrahimi B.B.A</i>

Année Universitaire 2025/2026

REMERCIEMENTS

Je remercie avant tout Dieu Tout-Puissant de m'avoir accordé la force, la patience et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail.

Le présent mémoire a été réalisé conjointement au sein du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 et au laboratoire électrochimie de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur **KHELLADI Mohamed Redha**, sa disponibilité, ses conseils judicieux, son soutien constant ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à Monsieur **KHALDI Abdelghani** pour son encadrement et son aide précieuse, ses orientations pertinentes et l'intérêt qu'il a porté à ce travail*

*Je remercie vivement les membres du jury **Dr. Z.Rouabah ;Dr. M.Bentoumi ;Dr. M.Baali** qui ont accepté d'évaluer ce travail et de consacrer une partie de leur temps à son examen.*

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des enseignants du Département de Génie des Matériaux ainsi qu'au personnel administratif et technique de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour les connaissances acquises et les moyens mis à notre disposition durant notre parcours universitaire.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement ma famille et mes proches pour leur soutien moral, leurs encouragements et leur confiance tout au long de mes études.

À tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, j'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.



Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce modeste travail,

*À mes très chers parents, **TAYAB et HAREM Souad**, en témoignage de mon profond amour, de mon respect et de ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis afin de me permettre d'atteindre ce niveau d'études. Que Dieu les protège et les comble de bonheur.*

*À mon cher frère, **Rayan Adem**, pour son affection, son soutien et ses encouragements.*

*À ma très chère grand-mère, **BELFERKOUS Toumia**, avec toute mon affection et ma reconnaissance.*

*À mes oncles, avec une pensée particulière pour mon oncle **Belferkous Safir**, en signe de respect et de gratitude.*

*À mon oncle maternel **HERAM Salim**, pour son soutien et ses encouragements.*

À toute ma famille, proche et lointaine, qui m'a toujours entourée d'affection et de confiance.

À mes amis(es) et à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin durant mon parcours universitaire.

Je dédie enfin ce travail à tous ceux qui m'ont aidée à avancer et à croire en mes capacités.

Riham Belferkous Louiza

Table des matières

Table des matières

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux	II
Liste des abréviations.....	III
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Recherche bibliographique

I.Introduction.....	3
I.1 Couches minces	3
I.1.1 Définition d'une couche mince.....	3
I.1.2. Croissance des couches minces.....	3
I.1.2.1. La nucléation	3
I.1.2.2. La coalescence	4
I.1.2.3 La croissance.....	4
I.2 Les nanomatériaux	5
I.2.1 Couches minces nanostructures.....	5
I.3. Elaboration des couches minces.....	5
I.3.1. Différentes techniques d'élaboration des couches minces.....	6
I.3.1.1. Les méthodes de dépôt par voie physique PVD.....	6
I.3.1.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique.....	7
I.4. Applications des couches minces.....	8
I.4.1. Applications en électronique et microélectronique.....	8
I.4.1.1. Transistors à Couches Minces (TFT).....	8
I.4.1.2. Électrodes Transparentes Conductrices (TCO).....	9
I.4.2. Applications optiques.....	9
I.4.2.1. Capteurs et Photodétecteurs.....	9
I.4.2.2. Cellules Photovoltaïques.....	10
I.4.3. Applications dans le domaine de l'énergie.....	10
I.4.3.1. Cellules photovoltaïques.....	10
I.5. Conclusion	11
Références bibliographiques.....	12

CHAPITRE II : Conditions d'élaboration et techniques de caractérisations

II.Introduction.....	15
II. 1 Dispositifs électrochimiques.....	15
II.1.1 Cellule électrochimique.....	16
II.1.2 Les électrodes.....	17
II. 2 Préparation des substrats.....	17
II.3 Bain d'electrodéposition.....	17
II.4 Méthodes d'elaboration.....	17
II.4.1. La chronoampérométrie.....	17
II.4 Techniques de Caractérisation.....	18
II. 4. 1. La spectroscopie infrarouge (IR) FTIR.....	18
II.5.2 La spectroscopie UV-Visible (UV).....	19
II.5.3 La microscopie à force atomique (AFM).....	21
II.5.4. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	22
II.6.Conclusion.....	23
Références bibliographiques.....	24

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III. Intreduction	25
III.1 Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR.....	25
III.2 Caractérisation optique par La spectroscopie UV-Visible (UV).....	26
III.3 Caractérisation morphologique par AFM.....	29
III.4 Caractérisation structurale par DRX.....	36
III.5. Test de photodégradation.....	3
III.5.1 Evolution de spectre UV-Visible en fonction de temps.....	39
III.5 Conclusion	46
Références bibliographiques.....	48
Conclusion générale.....	49

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la Surface d'un substrat [4]	3
Figure I.2: Les trois modes de croissance d'une couche mince : Volmer-Weber (a), Stranski-Krastanov (b), Frank-van der Merwe (c)	5
Figure I.3: Techniques de dépôt des couches minces.	6
Figure I.4: Le procédé de dépôt physique par phase vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition).....	6
Figure I.5: Comparaison des méthodes de dépôt de couches minces : Dépôt en solution (Sol-Gel) vs Dépôt en phase vapeur (CVD).....	7
Figure I.6: Structure et composants d'un écran TFT-LCD (Thin-Film Transistor Liquid Crystal Display)	8
Figure I.7: Une méthode de production écologique de couches transparentes et conductrices (TCO).....	9
Figure I.8: Schéma de principe du photodétecteur à hétérojonction p-GaN/n-ZnO.....	10
Figure I.9 : Les Cellules Photovoltaïques à Couches Minces : Technologie de Deuxième Génération pour une Énergie Solaire Flexible.....	10
Figure I.10 : Structure et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à couches minces (Silicium amorphe sur substrat flexible).....	10

CHAPITRE II

Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de CdS.....	27
FigureII.2: Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt.....	28
Figure II.3: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	31
Figure II.4: Spectroscopie UV-Visible (UV).....	32
Figure II.5: Principe de fonctionnement d'UV-visible.....	33

Figure II.6: Principe d'un microscope à force atomique	34
Figure II.7: Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructrices...	35
CHAPITRE III	
Figure III.1: Les spectres LED des films CdS sur FTO élaboré a pH=1.5.....	37
Figure III.2: Spectres de transmission des dépôts CdS préparé à différents temps de déposition a pH=1.5.....	38
Figure III.3: Courbes de Tauc sur effet du temps de déposition sur l'énergie de gap de CdS/FTO a pH=1.5.....	39
Figure III.4: Courbes de Urbach sur effet du temps de déposition sur l'énergie de gap de CdS/FTO a pH=1.5.	40
Figure III.5: Images 2D et 3D des couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.....	42
Figure III.6: Images de profile des couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.....	44
Figure III.7: Rugosité de surface (RMS) des couches minces de CdS déposées sur FTO à différent temps de déposition à E=-0.8 V/ECS avec T=65 0C : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.....	45
Figure III.8: Histogramme de la distribution des particules dans les couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.	47
Figure III.9: Spectre DRX du film mince de CdS sur un substrat d'FTO obtenus par Électrodéposition a un potentiel de - 0.8 V/ECS avec t=20 min (pH=1.5).....	49
Figure III.10: Courber UV des couches minces CdS/FTO à différent de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W)	53
Figure III.11: Dégradation d'bleu de méthyle en fonction du temps en en présence de CdS/FTO àdifférent de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W)	55
Figure III.12: Cinétique du pseudo première ordre relatif a la dégradation d'bleu de méthyle par les couches mince de CdS/FTO à différent de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W)	57

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour notre couche.....	29
---	----

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Variation de E_g en fonction de temps pour les deux matériaux CdS et FTO.....	39
Tableau III.2: Variation de E_u en fonction de temps pour les de matériaux.....	40
Tableau III.3 : Paramètres morphologique de l'analyse par AFM des couches minces D'électrodéposition CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.....	43
Tableau III.4: Paramètres structuraux de CdS sur FTO obtenu par voie électrochimique.....	50
Tableau III .5 : Paramètres d'absorbance et de concentration obtenus à partir des courbes UV-Visible lors de la photodégradation du bleu de méthylène par les couches minces de CdS déposées sur FTO.....	52
Tableau III.6 : Constantes de vitesse et valeurs des coefficients de corrélation correspondants des couches CdS/FTO.....	56

Listes des abréviations

FTO		Oxyde d'étain dopé au fluor
CdS		Sulfure de cadmium
GaN		Nitrure de gallium
CVD		Dépôt chimique en phase vapeur
PVD		Dépôt physique en phase vapeur
GaAS		Arséniure de gallium
ZnO		Oxyde de zinc
LiPON		Oxynitrure de lithium et de phosphore
LiCoO₂		Oxyde de cobalt de lithium
RuO₂		Dioxyde de ruthénium
MnO₂		Dioxyde de manganèse
E		Potentiel
E_g		Énergie de bande interdite
Al₂O₃		Oxyde d'aluminium
SiO₂		Dioxyde de silicium
Cd²⁺		Ion cadmium
S₂O₃²⁻		Ion thiosulfate
CrN		Nitrure de chrome
DRX		Diffraction des rayons X
AFM		Microscopie à force atomique
UV		Ultraviolet
FTIR		Infrarouge à transformée de Fourier
BM		Bleu de méthylène
TiO₂		Dioxyde de titane
Cd(Cl₂)		Chlorure de cadmium
NaS₂O₃		Thiosulfate de sodium
HCl		Acide chlorhydrique
KCl		Chlorure de potassium
SnO₂		Dioxyde d'étain

Introduction générale

Introduction générale

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs (comme l'aluminium) et celle des isolants (comme le verre). Leur particularité réside dans leur capacité à contrôler le passage du courant électrique sous l'effet de divers facteurs tels que la température, la lumière, le champ électrique ou l'ajout d'impuretés par dopage. Grâce à leurs propriétés électroniques et optiques exceptionnelles, les semi-conducteurs constituent la base de la plupart des technologies modernes. Ils sont utilisés dans la fabrication des diodes, transistors, circuits intégrés, cellules solaires, capteurs et dispositifs optoélectroniques. Le développement de ces matériaux a révolutionné les domaines de l'électronique, de l'informatique, des télécommunications et des énergies renouvelables.

Le CdS appartient à la famille des semi-conducteurs à large bande interdite (2.42 eV). Grâce à cette caractéristique, il absorbe efficacement la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique. Cette propriété explique son utilisation dans les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes et divers dispositifs optoélectroniques.

Le sulfure de cadmium peut être synthétisé par différentes méthodes, telles que la précipitation chimique, le dépôt chimique en bain (CBD), la pulvérisation cathodique ou encore les techniques sol-gel [1-10]. Les propriétés finales du matériau dépendent fortement de la méthode de préparation, de la taille des particules et des conditions expérimentales.

L'objectif de ce travail, est d'analyser les diverses caractéristiques clés du CdS/FTO afin de mieux comprendre ses performances en tant qu'électrode en couche mince pour la photodégradation en chimie analytique du bleu de méthyle (BM).

Ce travail est organisé de la façon suivante : Le premier chapitre est une présentation sur les techniques de dépôt des couches minces des semi-conductrices de CdS et une recherche bibliographique sur les nanomatériaux en forme des films minces : élaboration et application.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires utilisées lors de la déposition électrochimique (électrodéposition) du CdS sous la forme de couche mince. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation électrochimiques et spectrométriques, morphologiques, structurales et optiques sont présentées.

Le troisième chapitre de cette mémoire regroupe les résultats de notre synthèse électrochimique ainsi que leurs discussions.

Nous terminons ce travail par une conclusion où sont résumés les principaux résultats.

Références bibliographiques

- [1] D. Boosagulla, S. Mandati, R. Allikayala, B.V. Sarada, ECS J Solid State Sci Technol 7 (2018) 440.
- [2] R.A. Ismail, A.M.E. Al-Samarai, A.Y. Ali, Optik (Stuttg) 168 (2018)302
- [3] C. Kumarage, R.P. Wijesundera, N. Kaur, B. Dassanayake, Int J Electroact Mater 7 (2019)1.
- [4] D. Sivagamai, B. Geetha Priyadarshini, Mater Sci Energy Technol 3 (2020) 709.
- [5] H.K. Judran, N.A. Yousif, S.M.H. AL-Jawad, J Sol-Gel Sci Technol 97 (2021) 48.
- [6] S. Jassim, A.M. Abbas, M. Al-Shakban, L.M. Ahmed, Egypt J Chem 64 (2021) 2533.
- [7] H. Lahmar, R. Kara, D.A. Hamza, A. Cherifi, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science 221(10) (2024) 25.
- [8] A. Khaldi, M.R. Khelladi, N. Bouarissa, L. Tabourot, Opt Quantum Electron 67 (2025) 57.
- [9] Tulshidas S. Savale, Gokul V. Suryawanshi, Journal of Nanoscience and Technology, 11(4) (2026) 1147.
- [10] M.L. Albor-Aguilera, R.C. Ruíz-Ortega, M.A. González-Trujillo, C. Hernandez- Vasquez, Japan Journal of Research, 7(3) (2026) 180.

***Chapitre I : Recherche
bibliographique sur les couches
minces***

I. Introduction

Ce chapitre présente les notions fondamentales relatives aux couches minces et aux nanomatériaux, ainsi que les principales techniques d'élaboration utilisées pour leur dépôt. Une attention particulière est portée aux propriétés et aux applications des matériaux semi-conducteurs, notamment le CdS et les substrats conducteurs transparents de type FTO, afin de situer le contexte scientifique de cette étude.

I.1. Couches minces***I.1.1. Définition d'une Couches minces***

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par Conséquent, les effets liés aux surfaces limites joueront un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [1].

I.1.2. Croissance des couches minces

Tous les procédés d'élaboration de films minces se font en trois étapes :

- a) La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- b) Le transport de ces espèces vers le substrat
- c) Condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide. Cette étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance [2, 3].

I.1.2.1. La nucléation

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatoms étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, cependant ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters appelés également noyaux, (figure I.1). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des ilots. En retour, ces ilots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute surface du substrat [4].

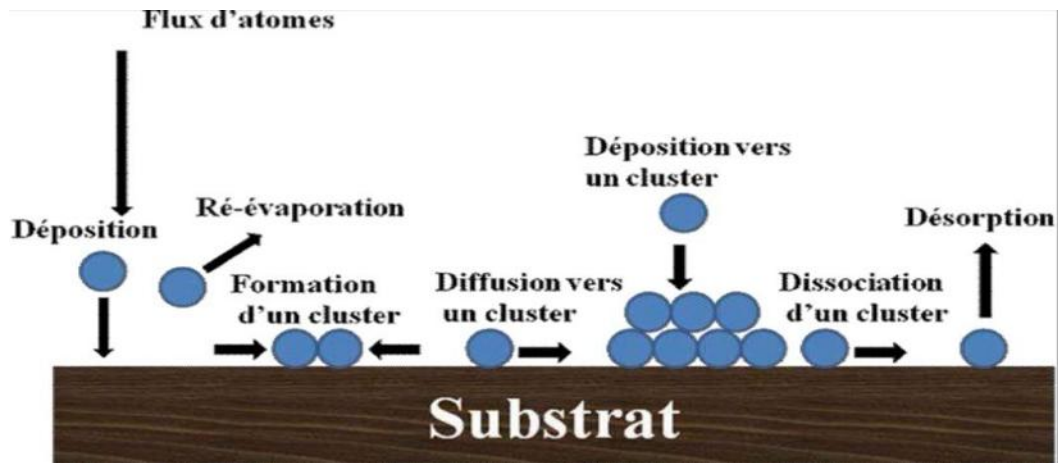


Figure I.1. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [4].

I.1.2.2. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [5].

I.1.2.3. La croissance

La croissance du dépôt commence une fois la phase de nucléation terminée. Selon les énergies d'interactions entre les atomes du substrat et des atomes de la couche à déposer, trois modes :

a) Le mode Volmer-Weber (croissance en îlot)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.2.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b) Le mode Frank-van der Merve (croissance couche par couche)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatomes-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une

monocouche recouvrant toute la surface (figure I.2.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c) Le mode Stranski-Krastanov (La croissance mixte) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.2.c) [6].

Ces modes sont illustrés dans Figure I.2.

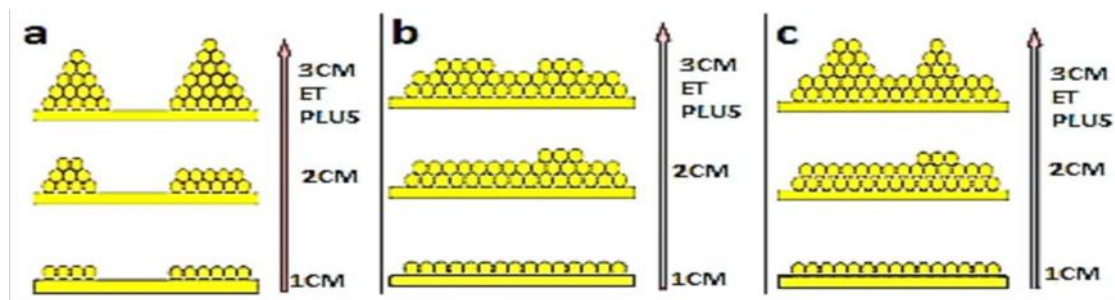


Figure I.2. Les trois modes de croissance d'une couche mince : Volmer-Weber (a), Stranski-Krastanov (b), Frank-van der Merwe (c) [7].

I.2. Les nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué de nano-objets (leur taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, de fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structuraux [7]. Le nombre d'atomes en surface du nanomatériau est fortement supérieur à l'état nanométrique comparé à l'état micrométrique.

I.2.1. Couches minces nanostructures

Matériau nanostructuré à une dimension est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à deux dimensions est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique.

Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

Ce type de matériaux présente une grande densité d'interface (10^{25} m^{-3} pour des grains de 10 nm de diamètre) [8].

1.3. Elaboration des couches minces

1.3.1. Différentes techniques d'élaboration des couches minces

Différentes techniques d'élaboration des couches minces Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande [9].

La figure I.3 présente la classification de différentes techniques de dépôt des couches minces.

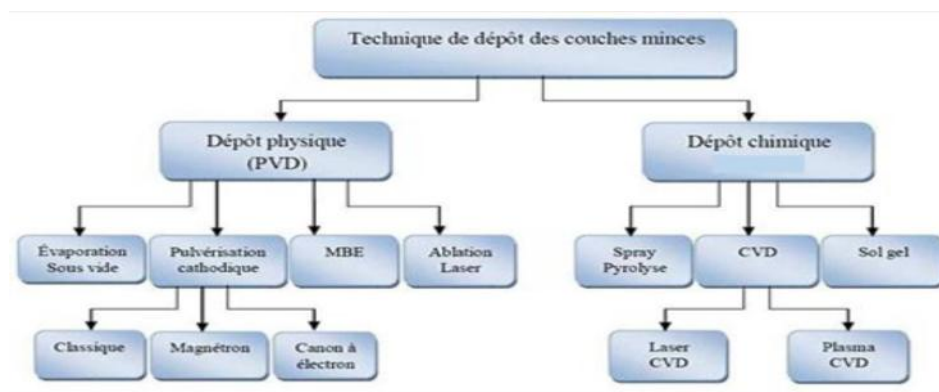


Figure I.3. Techniques de dépôt des couches minces [10].

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il est difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples des procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication des films minces sont présentés ci-après.

1.3.1.1. Les méthodes de dépôt par voie physique PVD

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. (Figure 1.4)

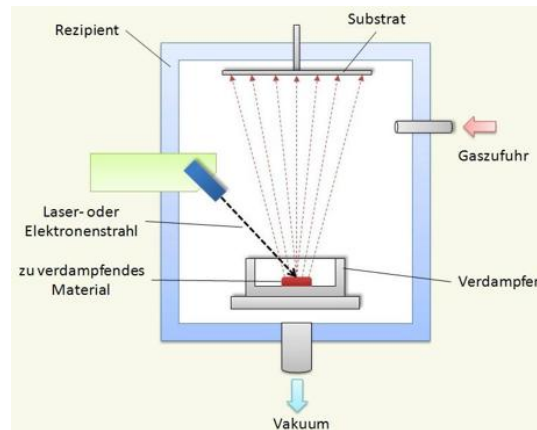


Figure I.4 : Le procédé de dépôt physique par phase vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition)[17].

I.3.1.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique

Parmi ces méthodes on peut citer :

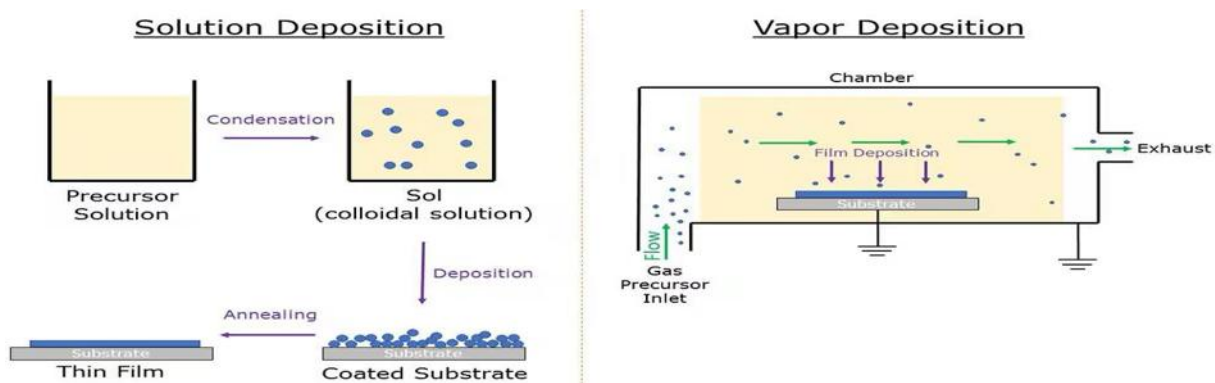


Figure I.5 : Comparaison des méthodes de dépôt de couches minces : Dépôt en solution (Sol-Gel) vs Dépôt en phase vapeur (CVD)"[18].

a) en milieu de gaz réactif :

- Dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé à partir de la décomposition de précurseurs gazeux [11].
- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [12].
- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD (Enhanced Chemical Vapor Deposition) [13].

b) En milieu liquide :

Dépôt par spray pyrolyse [14], électrodéposition [15], et la technique sol-gel [16] que nous allons utiliser dans notre travail.

1. CVD Thermique (Atmosphérique et Basse Pression)

C'est la méthode classique utilisant la chaleur pour décomposer des précurseurs gazeux.

Variantes : APCVD (Pression atmosphérique) et LPCVD (Basse pression) [51].

2. PECVD (Plasma-Enhanced CVD)

L'activation de la réaction se fait par un plasma, permettant de travailler à basse température (utile pour les plastiques ou l'aluminium) [52].

3. ALD (Atomic Layer Deposition)

Dépôt couche par couche atomique via des réactions de surface auto-limitées. Offre une précision d'épaisseur nanométrique [53].

4. MOCVD (Metal-Organic CVD)

Utilise des précurseurs organométalliques. C'est la technique standard pour la fabrication des LED et des semi-conducteurs composés (GaN, GaAs) [54].

5. Dépôt par Bain Chimique (CBD)

Méthode en phase liquide (chimie douce) où le substrat est immergé dans une solution contenant les ions du matériau à déposer [55].

6. Procédé Sol-Gel (Spin-coating / Dip-coating)

Formation d'un réseau solide à partir d'une solution colloïdale (sol), suivie d'un séchage et d'un recuit thermique [56].

7. Électrodéposition

L'électrodéposition est une technique électrochimique qui consiste à déposer un matériau sur un substrat conducteur en appliquant un potentiel électrique. Elle est simple, économique et permet un bon contrôle de l'épaisseur et de la morphologie des couches minces. C'est la technique utilisée dans ce travail pour élaborer les couches minces de CdS sur des substrats FTO.

I.4. Applications des couches minces

I.4.1. Applications en électronique et microélectronique

I.4.1.1. Transistors à Couches Minces (TFT)

Utilisés pour le pilotage des écrans plats (LCD, OLED), ces transistors reposent sur le dépôt de couches semi-conductrices (ex : ZnO) sur des substrats isolants [23].

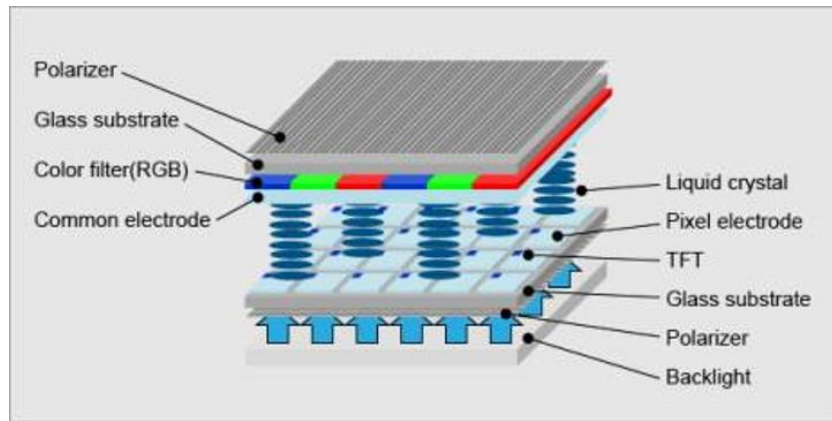


Figure I.6 : Structure et composants d'un écran TFT LCD (Thin-Film Transistor Liquid Crystal Display)[19].

I.4.1.2. Électrodes Transparentes Conductrices (TCO)

Essentielles pour les écrans tactiles et les cellules solaires, ces couches (souvent de l'ITO ou du ZnO) combinent conductivité électrique et transparence optique [24].

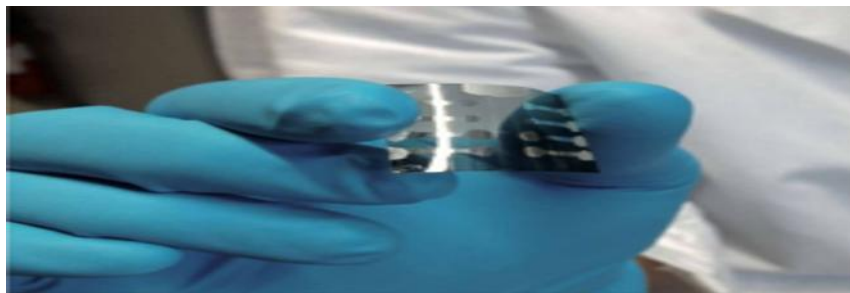


Figure I.7 : Une méthode de production écologique de couches transparentes et conductrices (TCO)[20].

I.4.2. Applications optiques

I.4.2.1. Capteurs et Photodétecteurs

Les couches minces de matériaux semi-conducteurs (comme le ZnO) sont utilisées pour la détection du rayonnement Ultraviolet (UV) dans les applications de sécurité et de santé [31].

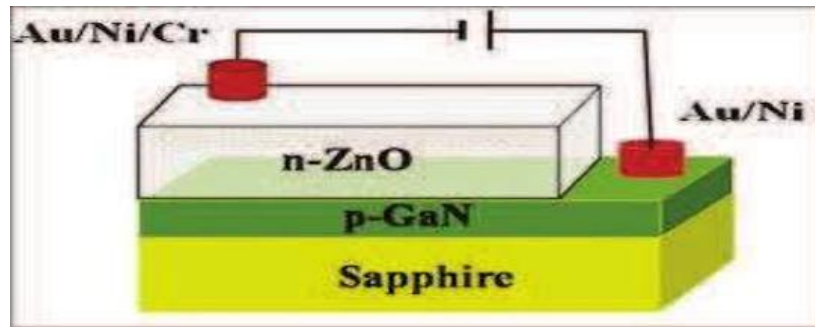


Figure I.8: Schéma de principe du photodétecteur à hétérojonction p-GaN/n-ZnO[21].

I.4.2.2. Cellules Photovoltaïques

L'application de couches minces comme absorbeurs de lumière permet de créer des panneaux solaires de deuxième génération, plus fins et flexibles [32].

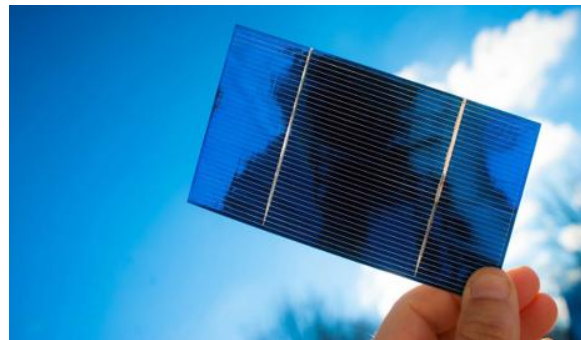


Figure I.9 : Les Cellules Photovoltaïques à Couches Minces : Technologie de Deuxième Génération pour une Énergie Solaire Flexible"[22].

I.4.3. Applications dans le domaine de l'énergie

I.4.3.1. Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques (PV) à couches minces constituent une alternative majeure aux cellules classiques en silicium cristallin. Elles se distinguent par leur épaisseur réduite (de quelques nanomètres à quelques micromètres), ce qui permet une économie considérable de matière première [24].

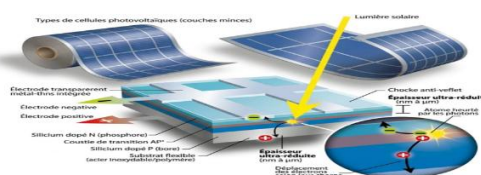


Figure I.10 : Structure et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à couches minces (Silicium amorphe sur substrat flexible)[25].

Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence les caractéristiques essentielles des couches minces de CdS et l'intérêt de leur dépôt sur des substrats FTO. Les différentes méthodes d'élaboration et les principales applications des couches minces ont été présentées, fournissant ainsi les bases nécessaires à la mise en œuvre expérimentale décrite dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] A. Mosbah, Thèse doctorat « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Université Mentouri-Constantine, Algérie (2009).
- [2] I. Soumahoro, Thèse doctorat « Étude théorique et expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par des dérivés de la bipyrazole et de la bipyridine », Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc (2012).
- [3] H. Sefardjella, Thèse doctorat « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie (2015).
- [4] L. Pawlowski, Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse (2003).
- [5] A. N. Yazici, M. Öztas, M. Bedir, Journal of Luminescence, 104 (1-2) (2003) 115.
- [6] J. Villain, A. Pimpinelli, Physique de la croissance cristalline, Éd. Eyrolles, Paris (1995).
- [7] G. Amiard, Thèse doctorat « Utilisation du FIB pour la nanostructuration et l'auto-assemblage de réseaux de nano-objets pour des applications microélectroniques », Université d'Aix-Marseille, France (2012).
- [8] M. Grafoote, Thèse doctorat « Étude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenu par broyage mécanique », Université du Maine, France (2004).
- [9] S. Andrieu, Introduction aux couches minces et réseaux, École Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides, Brasov, Roumanie (2003).
- [10] S. Menakh, Thèse doctorat « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Université de Constantine, Constantine, Algérie (2010).
- [11] J. L. Vossen, W. Kern, Thin Film Processes, Academic Press, New York (1978).
- [12] D. Bouchier, Thèse doctorat « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Université d'Orsay, Paris, France (1985).
- [13] C. Bao-qing, La technologie de pulvérisation cathodique, Éditions Scientifiques du ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [14] H. Moualkia, Thèse doctorat « Contribution à l'étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ élaborées par la technique Spray Pyrolyse », Université de Constantine, Constantine, Algérie (2010).
- [15] H. Benamrani, Thèse doctorat « Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques », Université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie (2012).
- [16] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, H. B. Jovanovich, San Diego (1990).

- [17] Traitements de surfaces et de films minces : Procédés de dépôt physique (PVD), Techniques de l'Ingénieur
- [18] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press.
- [19] Structure et principe de fonctionnement des dalles TFT-LCD, Documentation technique sur les technologies d'affichage électronique
- [20] Empa. (2014). A see-through layer that conducts electricity – entirely without indium. Laboratory for Thin Films and Photovoltaics, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology. Retrieved from empa.ch
- [21] ResearchGate. (2015). Schematic of p-GaN/n-ZnO heterojunction photodetector.
- [22] Labouret, A., & Villos, M. (2012). Énergie solaire photovoltaïque. (5ème éd.). Dunod
- [23] M. S. Belkaid, Thèse doctorat « Étude et caractérisation des propriétés optiques et électriques des couches minces de TiO₂ : Application aux cellules solaires photovoltaïques », Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie (2011).
- [24] H. Dib, D. Zerfaoui, Les Matériaux à Couches Minces pour les Applications Photovoltaïques : Simulation Numérique et Optimisation, Éditions Universitaires Européennes (2020).
- [25] L. M. Fraas, L. D. Partain, Solar Cells and Their Applications, 2nd Edition, Wiley (2010).
- [26] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, J. Y. Jiang, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 31(7) (2023) 651–663
- [27] K. Hamdani, Thèse doctorat « Élaboration et caractérisation de couches minces pour applications photovoltaïques », Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie (2011).
- [28] M. Grätzel, Nature, 414(6861) (2001) 338.
- [29] K. Sivula, R. Van De Krol, Nature Reviews Materials, 1(2) (2016) 1.
- [30] T. Bak, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 27(10) (2002) 991.
- [31] A. Benalia, Thèse doctorat « Étude des propriétés photo-électrochimiques de couches minces d'oxydes pour la production d'hydrogène », Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB), Alger, Algérie (2018).
- [32] N. J. Dudney, Interface Magazine, 17(3) (2008) 44.
- [33] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, L. Baggetto, Advanced Materials, 19(24) (2007) 4564–4567.
- [34] P. Simon, Y. Gogotsi, Nature Materials, 7(11) (2008) 845.
- [35] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, 3rd Edition, Elsevier, 2013.
- [36] R. A. Surmenev, Surface and Coatings Technology, 206(8) (2012) 2035.
- [37] G. Dearnaley, J. H. Arps, Surface and Coatings Technology, 200(7) (2005) 2518.

- [38] S. Guechaoui, Thèse doctorat « Élaboration de couches minces biocompatibles pour applications de détection biologique », Université de Tlemcen, Algérie (2020).
- [39] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd Edition, Elsevier (2010).
- [40] L. Philippe, Surface and Coatings Technology, 201(16) (2007) 7051.
- [41] J. R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics, ASM International (2000).
- [42] A. Benamor, Thèse doctorat « Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites pour la protection anticorrosion », Université Kasdi Merbah-Ouargla, Algérie (2016).
- [43] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Wear, 246(1–2) (2000) 20
- [44] J. Musil, Surface and Coatings Technology, 125(1-3) (2000) 322.
- [45] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer Science & Business Media (2008).
- [46] M. Belarbi, Thèse doctorat « Étude du comportement tribologique de couches minces déposées par magnétron sur différents substrats », Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, Algérie (2017).
- [47] K. Page, M. Wilson, I. P. Parkin, Journal of Materials Chemistry, 19(23) (2009) 3819
- [48] G. Grass, C. Rensing, M. Solioz, Applied and Environmental Microbiology, 77(5) (2011) 154.
- [49] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1) (2000) 1.
- [50] S. Brahmi, Thèse doctorat « Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites à activité antibactérienne », Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie (2019).
- [51] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition, William Andrew (2018).
- [52] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons (2005).
- [53] S. M. George, Chemical Reviews, 110(1) (2010) 111.
- [54] G. B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice, Academic Press (1999).
- [55] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker (2002).
- [56] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press (2013).

CHAPITRE II :
Conditions d'élaboration et techniques
de caractérisations.

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental, des conditions opératoires et de la méthode d'électrodéposition utilisées pour élaborer les couches minces de CdS sur FTO. Les techniques de caractérisation employées, à savoir la FTIR, l'UV-Visible, l'AFM et la DRX, sont également présentées afin d'évaluer les propriétés chimiques, optiques, morphologiques et structurales des dépôts obtenus.

Dans ce chapitre, nous aborderons les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées pour l'électrodéposition des couches minces de CdS/FTO. Les méthodes utilisées pour caractériser les couches minces de CdS sont :

- Spectroscopie infrarouge (IR).
- Spectroscopie UV-Visible (UV).
- Microscopie à force atomique (AFM).
- Diffractométrie de rayons X (DRX).

II. 1 Dispositifs électrochimiques

Le montage expérimental que nous avons utilisé (Figure II.1) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat. On peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées : voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). La cellule et les électrodes sont reliées directement au VoltaLab (Figure II.1).

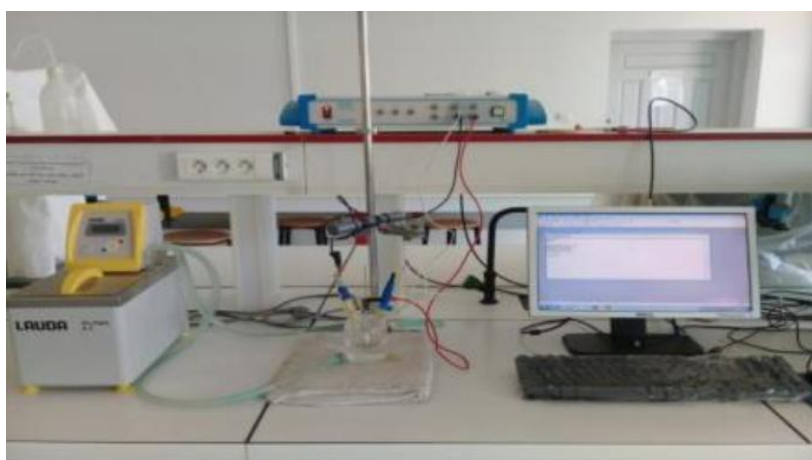


Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de CdS/FTO.

II.1.1 Cellule électrochimique :

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (Figure II.2). Dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure (II.1). La cellule a des parois doubles et un couvercle en verre avec quatre trous qui permet le passage des trois électrodes, la température de l'électrolyte est Utilisez un bain à température constante pour la maintenir constante (Figure (II.1)).

II.1.2 Les électrodes

Les trois électrodes sont :

L'électrode de référence : C'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) dont le potentiel standard par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à 25°C est égal à + 0.244 V/ENH.

La contre électrode (Electrode auxiliaire) : (anode ou contre électrode) est une plaque de platine (Pt) d'une surface de 1 cm².

L'électrode de travail : Les dépôts de CdS sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé par fluore nommer communément FTO. La surface active de FTO est de 1×2 cm² avec une résistance qui varie entre 10 et 20 Ω/cm^2 .

Le montage électrochimique consiste à connecter des électrodes à un Potentiostat Galvanostat (VoltaLab 40 PGZ 301) interfacé avec un ordinateur équipé du logiciel Volta master 4.

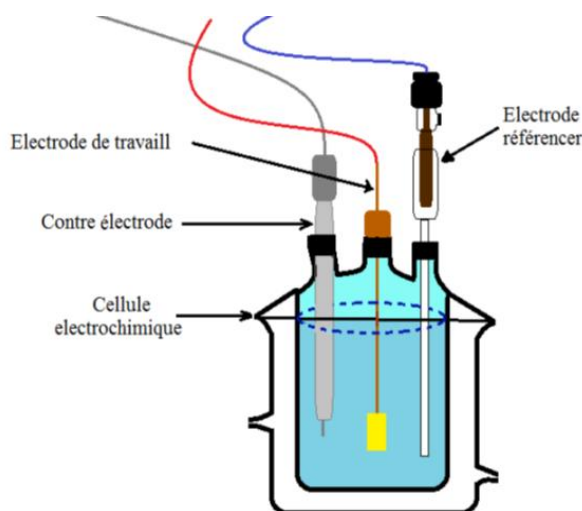


Figure II.2 : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt.

II. 2 Préparation des substrats

Avant chaque expérience électrochimique pour l'élaboration des dépôts sur le FTO, le nettoyage des substrats est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques) et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat. Les étapes de nettoyage de nos substrats sont les suivantes :

- Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone (CH_3COCH_3) activé aux ultrasons.
- Lavage pendant 10 min dans un bain du méthanol (CH_3OH) activé aux ultrasons.
- Rinçage pendant 10 min dans un bain à l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air.

II.3 Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition (électrolytique) est dans tous les cas composés des produits chimiques comme suivant :

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour notre couche.

<i>N° Echantillon</i>	<i>Concentrations</i>			<i>t (min)</i>	<i>Substrat</i>	<i>T (°C)</i>	<i>pH</i>
	<i>$\text{Cd}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>	<i>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$</i>	<i>HCl</i>				
<i>CdS</i>	<i>1.10^{-2} M</i>	<i>1.10^{-1} M</i>	<i>Goutte</i>	<i>60</i>	<i>FTO /Vert</i>	<i>65</i>	<i>1.5</i>

II.4 Méthodes d'élaboration

Les techniques électrochimiques utilisées pour réaliser ces travaux sont la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.4.1. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail et à enregistrer la variation du courant en fonction du temps. Elle est utilisée pour contrôler et étudier le processus de dépôt des couches minces ainsi que les mécanismes de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte.

II.4 Techniques de Caractérisation

Les techniques de caractérisation sont utilisées pour étudier les propriétés des couches minces élaborées. Elles permettent d'obtenir des informations sur la structure, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques des matériaux déposés. Dans ce travail, différentes techniques ont été utilisées afin d'évaluer la qualité des couches de CdS déposées sur les substrats FTO.

II. 4. 1. La spectroscopie infrarouge (IR) FTIR

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques d'une molécule ou bien de quantifier les composants d'un produit. Cette spectroscopie repose sur l'étude de spectres d'absorption créés lors de l'interaction de rayonnements infrarouges avec les molécules de l'échantillon étudié [1].

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [2].

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique est découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0.8 à $1000\text{ }\mu\text{m}$ (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0.8 et $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ($4000 - 12500\text{ cm}^{-1}$).
- Le moyen infrarouge entre 2.5 et $25\text{ }\mu\text{m}$ ($400 - 4000\text{ cm}^{-1}$).

- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

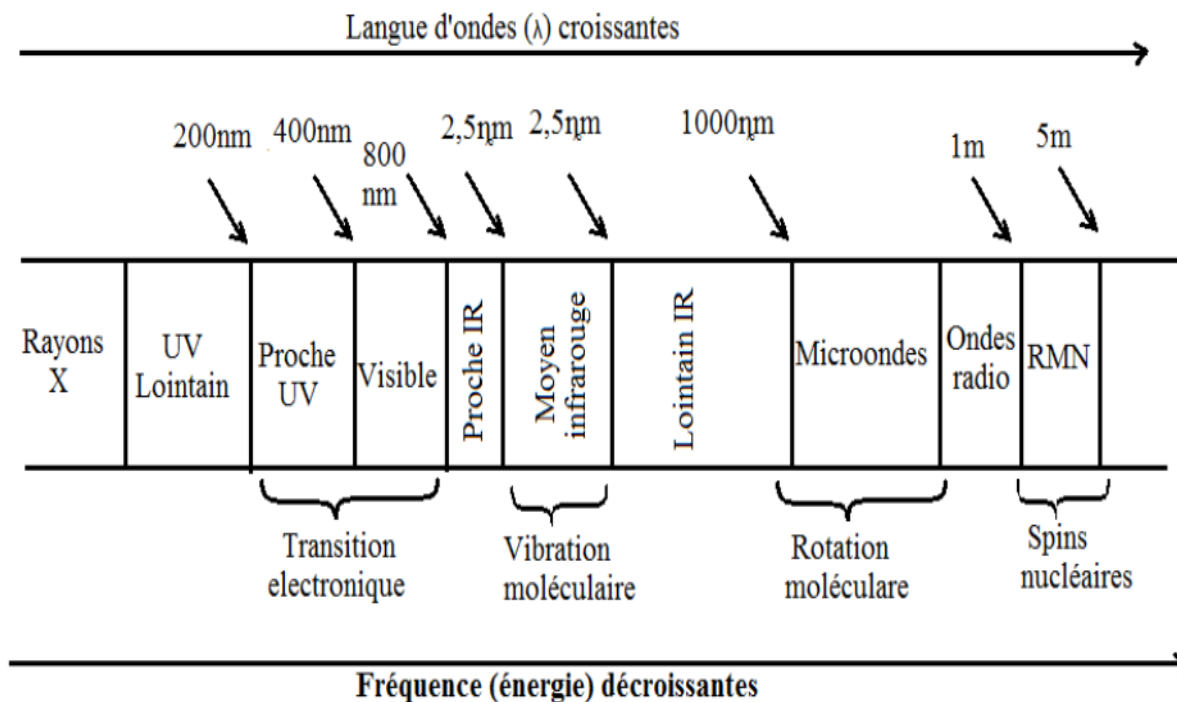


Figure II.3 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR [3] :

- En proche infrarouge le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons).
- Le moyen infrarouge peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région-là plus riche en informations sur les structures des composés examinés.
- L'infrarouge lointain, faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

Le rayonnement IR émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle [4].

II.5.2 La spectroscopie UV-Visible (UV)

Afin d'examiner les propriétés optiques de CdS, nous avons eu recours à la technique de la spectroscopie UV-Visible (UV). Les résultats UV-Visible (UV) ont été réalisés à l'université de Bordj Bou Arreridj UV-1900i SHIMADU.



Figure II.4 : Spectroscopie UV-Visible (UV).

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [5].

A partir du spectre UV-Vis, les valeurs de la largeur de bande interdite (gap) et de l'indice optique peuvent être déterminées. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'enregistrement à double faisceau UV-Vis modèle UV-1900i PC-SHIMADZU, qui fonctionne comme indiqué sur la Figure II.5. Contrôlé par ordinateur, il peut balayer entre 200 nm et 800 nm.

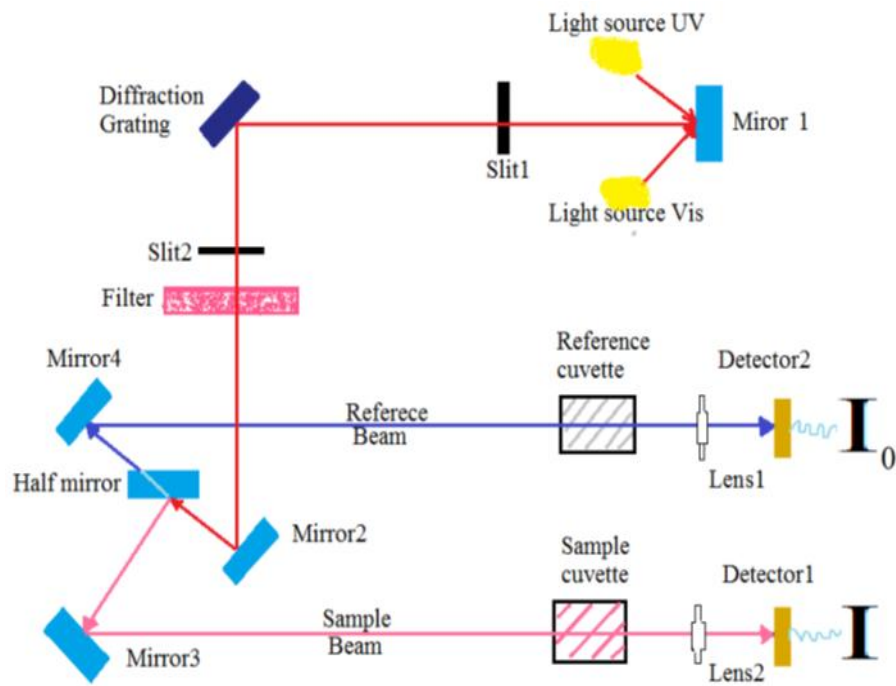


Figure II.5 : le principe de fonctionnement d'UV-visible.

II.5.3 La microscopie à force atomique (AFM)

Pour examiner les caractéristiques morphologiques de CdS, nous avons utilisé des techniques de microscopie à force atomique (AFM). Les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. La microscopie à force atomique (AFM) nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités au cours des différentes étapes de préparation et de fonctionnalisation des électrodes. Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc., le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [6].

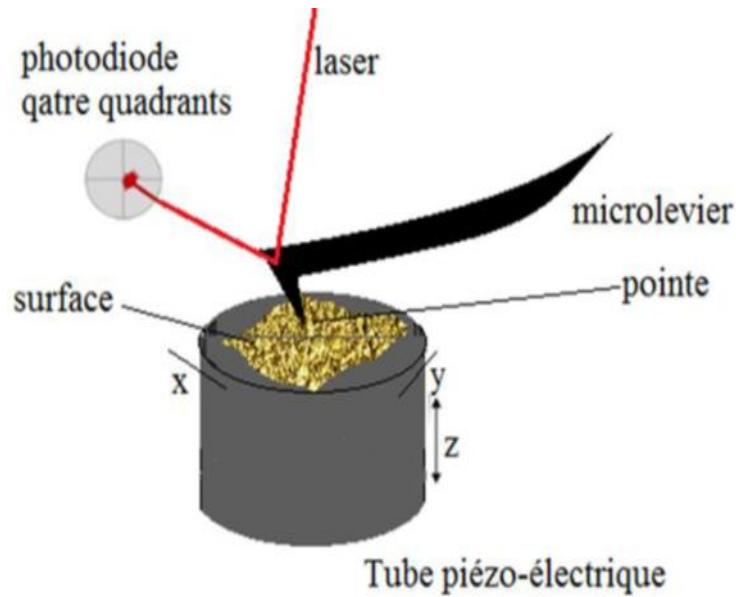


Figure II.6 : Principe d'un microscope à force atomique.

II.5.4. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Il a une grande sensibilité aux paramètres de cristallisation de l'échantillon, et sa longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique. Par conséquent, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation des structures en couches minces [7]. Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau réfléchi par le plan de maille du premier plan de l'échantillon. Les rayons réfléchis sont en phase et produisent un pic sur le diffractomètre enregistré (Figure II.8). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [8] :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- d_{hkl} : La distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin
- θ : L'angle entre le faisceau de rayon X.
- n : L'ordre de la réflexion.
- λ : Longueur d'onde.

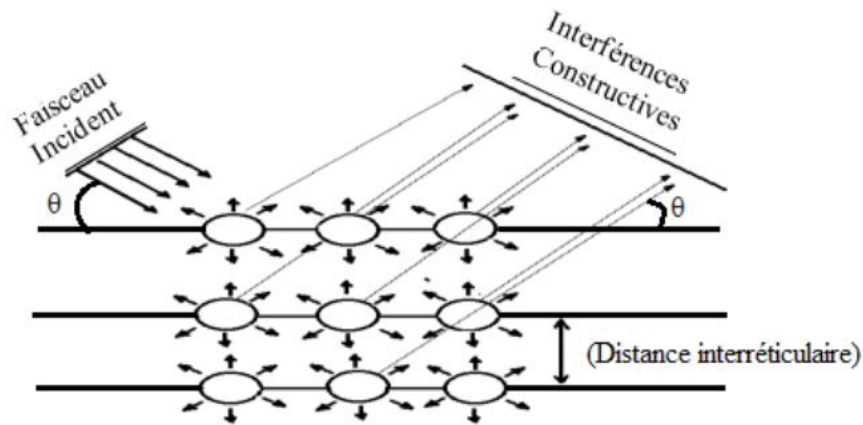


Figure II.7 : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructives

Les informations sur la cristallographie peuvent être dérivées des spectres de rayons X. Connaître l'état de contrainte, le taux de cristallisation et la taille des cristallites de l'échantillon (ou taille d'un grain). Généralement, la taille des cristallites est mesurée par la relation de Scherrer classique [9], la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- 0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- λ : Longueur d'onde des rayons X.
- θ : Angle de diffraction.

Conclusion

Les conditions expérimentales et les méthodes de caractérisation retenues constituent une démarche adaptée à l'étude des couches minces de CdS/FTO élaborées par électrodéposition. L'ensemble de ces moyens expérimentaux permettra d'analyser de manière fiable les propriétés des échantillons et d'interpréter les résultats présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] C. Levasseur-Garcia, D. Kleiber, O. Sure. Utilisation de la spectroscopie infrarouge comme élément d'aide à la décision pour la gestion du risque fongique et mycotoxique. Université de Toulouse INPT, École d'ingénieurs de Purpan, Département Sciences Agronomiques et Agroalimentaires (2013).
- [2] M. Gueye. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2016).
- [3] C. Daher. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France (2012).
- [4] E. Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université, Bruxelles (2008).
- [5] F.A. Settle. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall, U.S.A (1997).
- [6] S. Decossas. Thèse Doctorat, Nanotribologie par microscopie à force atomique (AFM) sur des nanotubes de carbon) Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [7] B.D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
- [8] J. Peng. Détermination des contraintes résiduelles dans des revêtements par diffraction des rayons X en faible incidence. Thèse de Doctorat, ENSAM Paris, France (2006).
- [9] B. Robotin, A. Ispas, V. Coman, A. Bund, P. Ilea. Waste Management 33 (2013) 2386.

CHAPITRE III :
Elaboration, Caractérisation et
Application

Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour les couches minces de CdS/FTO élaborées à différents temps de dépôt. Les analyses FTIR, UV-Visible, AFM et DRX sont exploitées afin d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés des films. Les performances photocatalytiques des échantillons sont ensuite évaluées à travers la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation LED.

III.1 Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR

La caractérisation électromagnétique de nos couches a été réalisée par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR de la marque SHIMADZU IRS PIRIT dans le laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) Université Sétif-1. La figure III.1 donne les spectres IR des films CdS sur FTO.

Le spectre FT-IR du film CdS est présenté dans figure III.1. L'intervalle entre 1000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} il y aucun phénomène observe, c'est-à-dire l'absence toutes les fonctions chimiques que celle de notre matériaux CdS/FTO. Cette observation, donner une information que notre dépôt est pur a 99 %. Les trois bandes d'étirement observe a 554 cm^{-1} , 780 cm^{-1} et 888 cm^{-1} pour les trois dépôt (5, 10 et 20 min), ils sont des bandes moyennes à fortes qui ont été attribuées à l'étirement de la liaison métal-non-métal de type Cd-S [1].

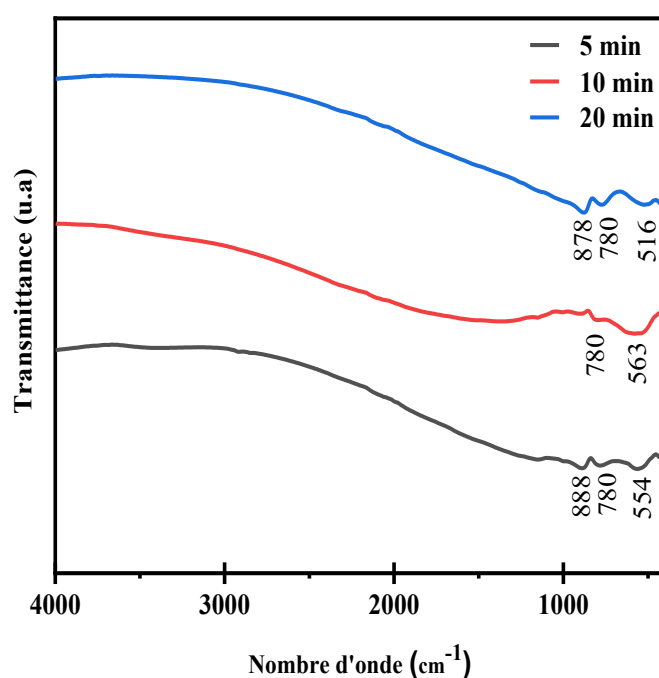


Figure III.1 : Les spectres LED des films CdS sur FTO élaboré a pH=1.5.

III.2 Caractérisation optique par La spectroscopie UV-Visible (UV)

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1900i de marque SHIMADZU dans le laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) Université Sétif-1. Les spectres de transmission des dépôts CdS déposés électrochimiquement sur une lame verre semi-conducteur de type FTO à différents temps sont représentés dans la figure III.2 et à un potentiel fixe (- 0.8 V/ECS) sont représentés dans la figure III.1 dans la gamme 200 à 1200 nm.

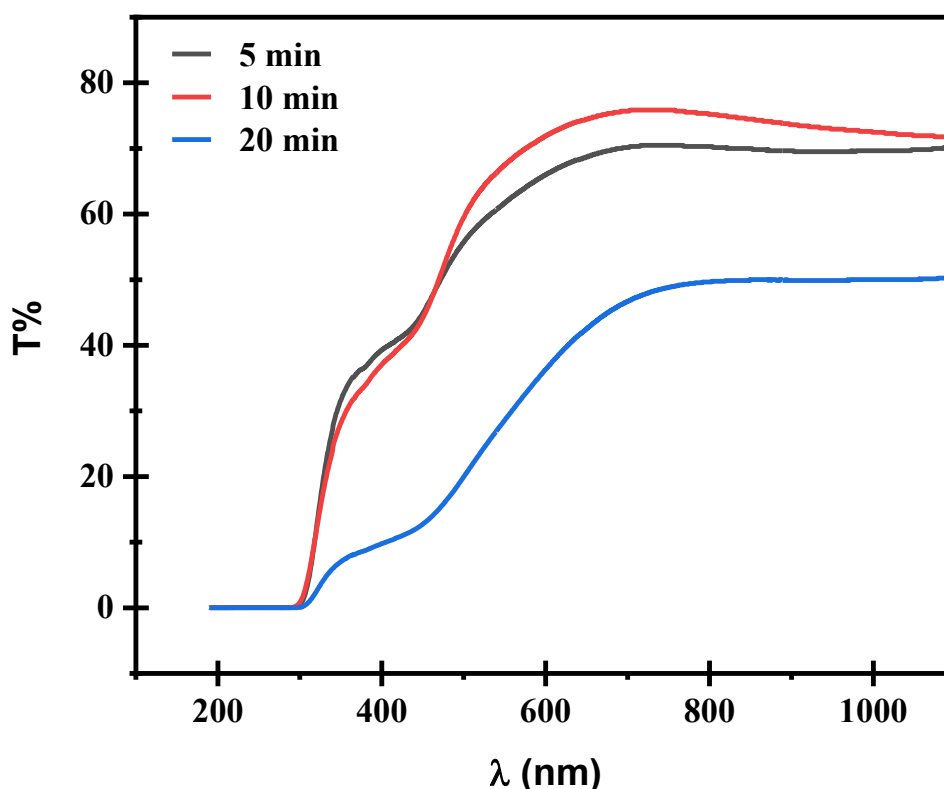


Figure III.2: Spectres de transmission des dépôts CdS préparés à différents temps de dépôt à pH=1.5.

A partir de la figure III.2, on constate que l'allure générale des spectres se ressemble et on distingue trois domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- Dans le domaine ultraviolet ($200 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$), une forte absorption et une faible transmission (les électrons de la bande de valence absorbent la lumière et transitent vers la bande de conduction).
- Dans le domaine de visible ($500 \text{ nm} < \lambda < 1200 \text{ nm}$), la transmission des films tend vers Des valeurs situées entre 50 % à 75 %.

Ces résultats montrent que la transmission optique des dépôts augmente avec l'augmentation du temps de dépositions, c'est-à-dire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche a une valeur maximale de transmittance de 75 %.

La figure III.3 présente les courbes de tauc pour déduire les énergies du gap optique (E_g) des couches CdS/ITO. Les gaps optiques obtenus ont 2.23 eV pour 5 min pour 10 min 2.34 eV et 2.36 eV pour 20 min. On peut voir que l'énergie de la bande interdite optique augmente légèrement avec une augmentation des temps de dépôt, comme à 20 minutes $E_g = 2.36$ eV.

Tableur III.1 : variation de E_g en fonction de temps pour les deux matériaux CdS et FTO.

	CdS			FTO		
Temps (min)	5	10	20	5	10	20
E_g (eV)	2.23	2.34	2.36	3.85	3.88	3.72

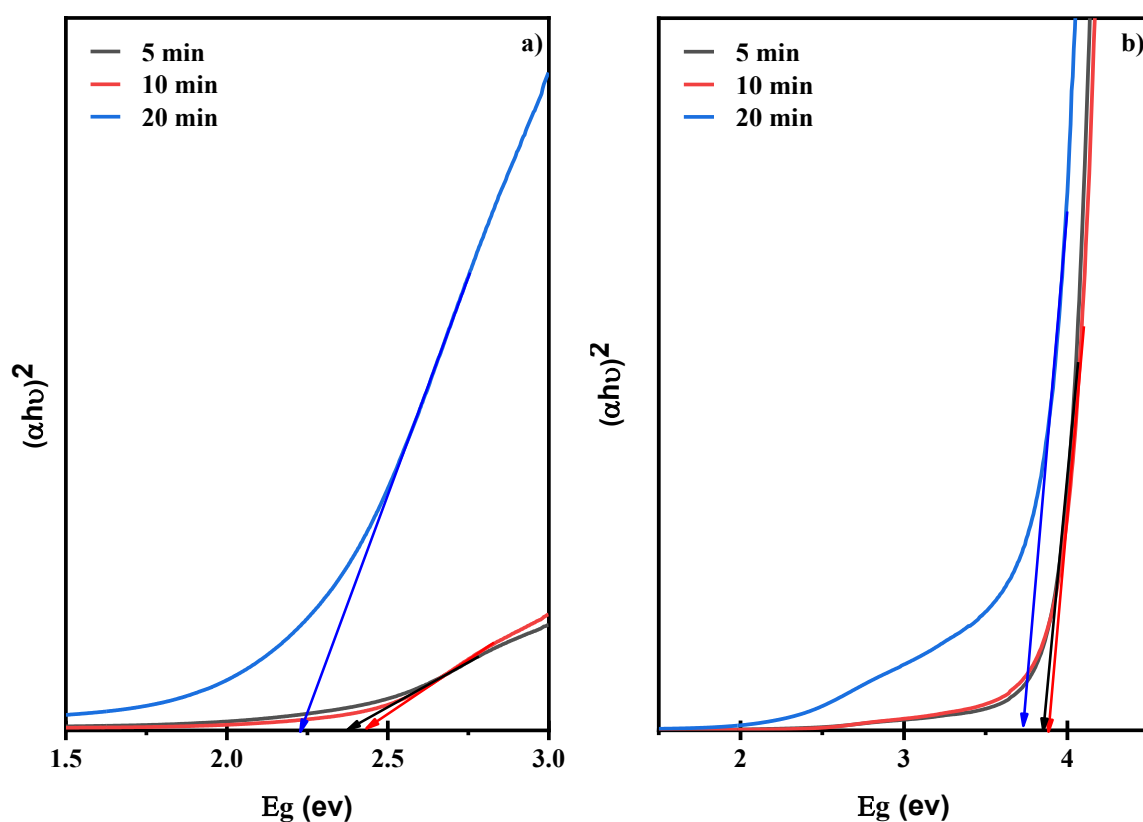


Figure III.3 : Courbes de Tauc sur effet du temps de déposition sur l'énergie de gap de CdS/FTO a pH=1.5 : (a) CdS et (b) FTO.

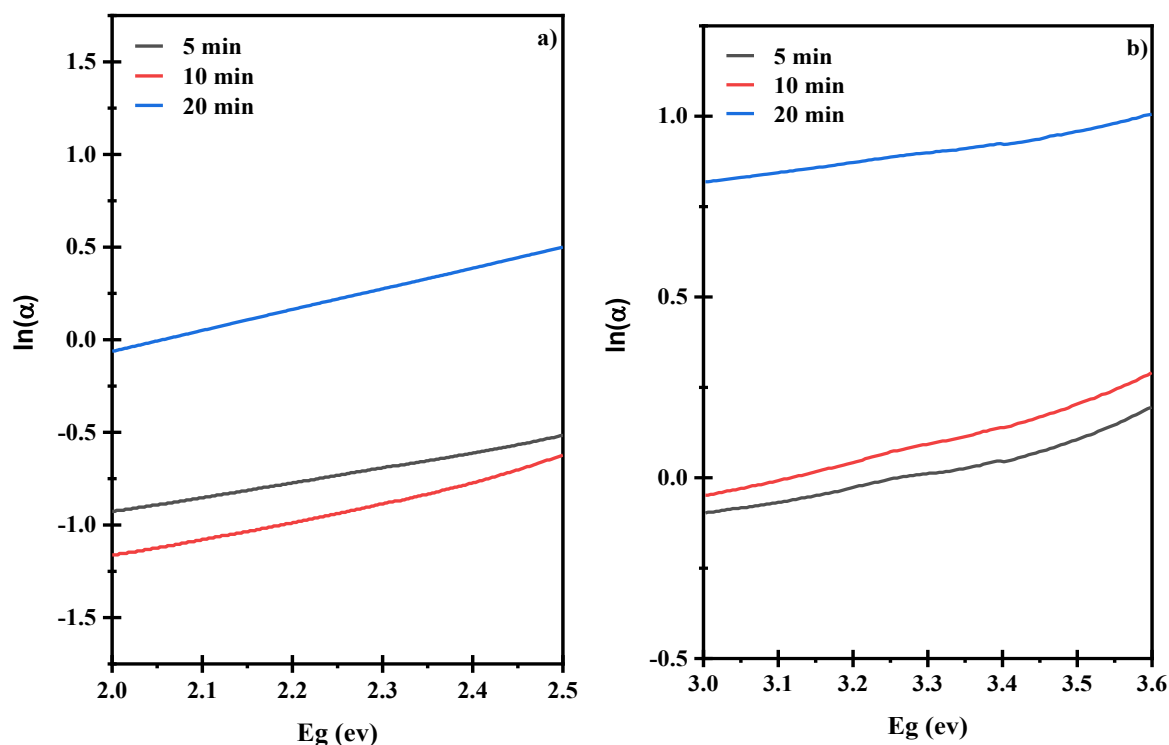


Figure III.4 : Courbes de Urbach sur effet du temps de déposition sur l'énergie de gap de CdS/FTO a $pH=1.5$: (a) CdS et (b) FTO.

Tableur III.2 : Variation de E_u en fonction de temps pour les de mâtereaux.

	CdS			FTO		
Temps (min)	5	10	20	5	10	20
Pente	0.38	0.49	0.27	0.809	1.04	1.123
E_u (ev)	2.66	2.06	3.69	1.24	0.96	0.89

Pour calculer l'énergie d'Urbach, on trace l'intensité photonique en fonction de $\ln\alpha$, en extrapolant la composante linéaire jusqu'à ce qu'elle devienne nulle, puis en déterminant son inverse. L'énergie d'Urbach est à peu près comparable à l'inverse de la bande interdite optique. Des valeurs d'énergie d'Urbach plus faibles indiquent des nanomatériaux présentant moins de défauts et de lignes de désordre, qui entraînent des réarrangements structuraux [2]. Les valeurs de l'énergie d'Urbach sont déterminées en inversant la trajectoire de la ligne linéaire dans le graphique $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ aux énergies photoniques les plus basses (voir fig. III.4). La formule utilisée pour déterminer l'énergie d'Urbach est [3].

$$\alpha = \alpha_0 e^{((E - E_0)/E_U)} \quad (1)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (E - E_0) / E_U \quad (2)$$

E_U est l'énergie d'Urbach, qui indique la largeur de la queue de la bande. α_0 et E_0 représentent les coordonnées du faisceau d'Urbach.

La réduction des énergies d'Urbach signifie une augmentation de la cristallinité des films. Cela indique une réduction significative des défauts dans les films [4]. L'énergie d'Urbach passe de 0.357, 0.446 et 0.476 eV pendant le dépôt à 0.370, 0.460 et 0.473 eV après recuit pour les films de CdS à 5, 10 et 20 min, respectivement. En général, l' E_g du CdS est inversement proportionnel à l' E_U [5, 6].

III.3 Caractérisation morphologique par AFM

Nous venons de montrer que la liaison métal-élément non métallique (Cd-S) existe dans notre matériau élaboré par voie électrochimique sur un substrat de verre de type FTO pour trois temps de déposition dans des conditions à potentiel -0.8 V/ECS à une température de 60 °C à pH=1.5. Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications impliquées par le potentiel cathodique en premier lieu et par la suite l'effet de temps de déposition. Le microscope à force atomique est utilisé pour obtenir des informations sur les deux facteurs : la topographie et la rugosité de surface. Le microscope utilisé est de marque ASYLUM RESEARCH an Oxford Instruments company de type MFB-3D en mode contact avec une vitesse de balayage de 1Hz au niveau du Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Université Ferhat Abbas Sétif -1.

La figure III.5 présente des images topographiques AFM en 2D et en 3D des couches minces de CdS élaborées à différents temps de dépôt (5, 10 et 20 min) à 60 °C et pH = 1.5. Les images obtenues montrent une répartition homogène du dépôt de CdS sur la surface du substrat FTO pour l'ensemble des échantillons. La morphologie observée est caractérisée par des grains de forme nodulaire, distribués de manière aléatoire sur la surface. On observe également la présence d'amas localisés correspondant à la coalescence progressive des grains, traduisant un mécanisme de croissance dominé initialement par la nucléation, suivi par l'agrégation et la coalescence au cours du dépôt. Les images montrent clairement que la taille des grains augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui reflète une croissance progressive des particules en surface. Par ailleurs, la surface apparaît nanostructurée avec une rugosité qui évolue avec le temps de dépôt. La présence de petites excroissances ou îlots localisés peut être

attribuée à une nucléation secondaire ou à des défauts de croissance. Globalement, la morphologie de surface révèle une structure relativement homogène, composée de grains nodulaires, caractéristique des couches minces de CdS obtenues par électrodéposition. Des morphologies nodulaires similaires ont été rapportées par Pathan et Lokhande [7].

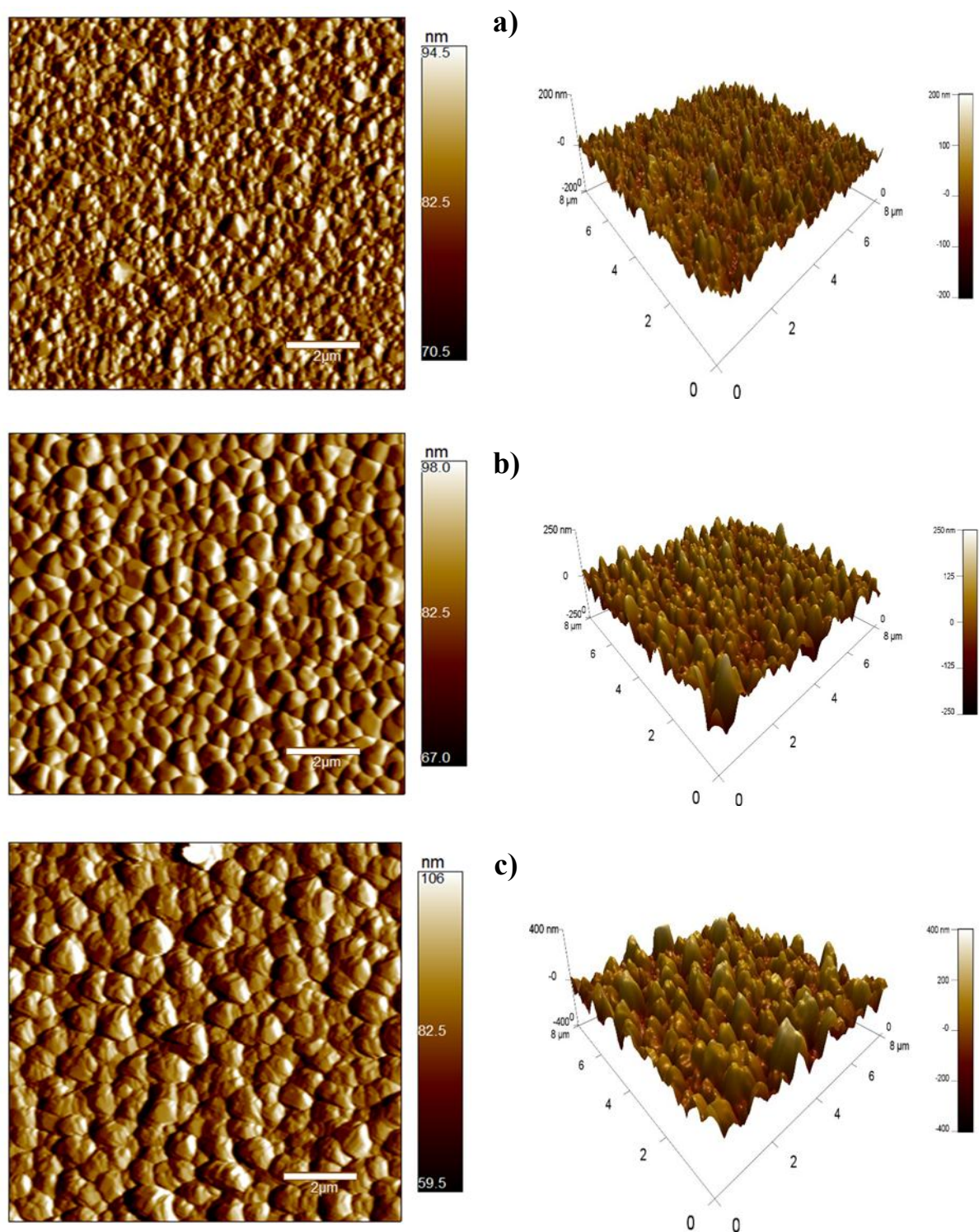


Figure III.5: Images 2D et 3D des couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.

L'évolution de la morphologie des couches minces de CdS en fonction du temps de dépôt (Figure III.5) met en évidence une transition progressive d'un régime de nucléation vers un régime de croissance et de coalescence. Pour un temps de dépôt de 5 min, la surface est caractérisée par la présence de petits grains finement dispersés, avec une distribution relativement étroite et une faible rugosité (Figure III.5a). Ce comportement traduit une phase initiale dominée par la nucléation homogène des grains de notre matériaux semi-conducteur de type CdS/FTO.

À 10 min, une augmentation notable de la taille des grains est observée, accompagnée d'un élargissement de la distribution granulométrique (Figure III.5b). La surface devient plus dense et les grains de CdS commencent à interagir, indiquant le début de la coalescence. Cette étape correspond à un régime intermédiaire où la croissance des grains devient prépondérante, avec une légère augmentation de la rugosité et une possible asymétrie dans la distribution des tailles.

Pour un temps de dépôt de 20 min représenté dans la figure III.5c ; la morphologie évolue vers une structure plus grossière, marquée par des grains de plus grande taille et une distribution plus large, voire multimodale. La coalescence et l'agglomération deviennent dominantes, conduisant à une surface plus rugueuse avec des variations de hauteur plus importantes. Cette évolution reflète un stade avancé de croissance où les grains fusionnent et forment des structures plus étendues.

Tableau III.3 : Paramètres morphologique de l'analyse par AFM des couches minces d'électrodéposition CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.

<i>Temps de déposition (min)</i>	<i>RMS (nm)</i>	<i>h_{Max} (nm)</i>	<i>P_{min}(nm)</i>	<i>D_{moy} (nm)</i>
5	23.234	114.660	-78.043	170
10	39.866	150.206	-155.048	360
20	72.758	224.513	-244.991	510

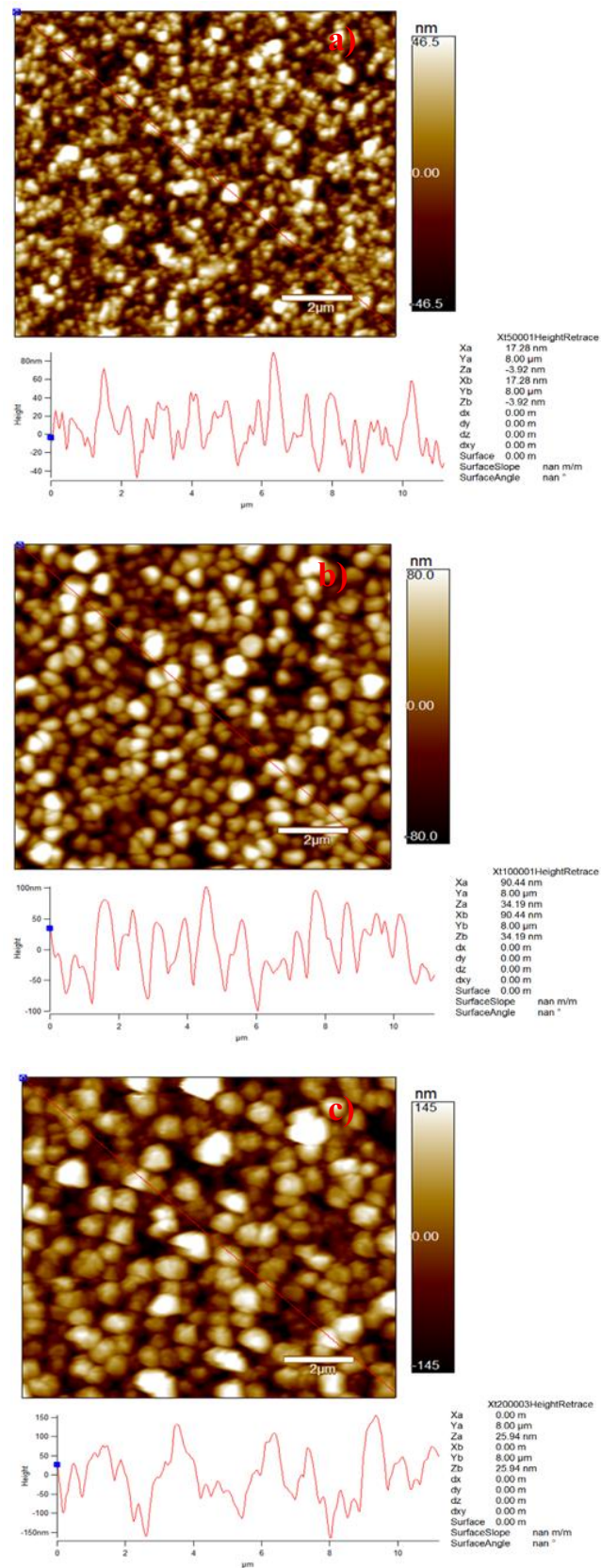


Figure III.6 : Images de profil des couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.

Les résultats de l'analyse AFM regroupés dans le tableau III.3 montrent que, la taille des grains des couches minces de CdS augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. Cette évolution est accompagnée par une augmentation de la rugosité de surface (RMS), qui passe de 4.920 nm à 19.119 nm, traduisant une croissance progressive des grains et une coalescence des îlots au cours du processus de dépôt. En effet, pour des temps de dépôt plus courts, la surface est caractérisée par des grains fins et une distribution relativement homogène, tandis que pour des temps plus longs, les grains deviennent plus larges et mieux définis, ce qui conduit à une surface plus rugueuse. Par la suite, une stabilisation au niveau de rugosité (Figure III.6). Ce comportement est typique des mécanismes de croissance des couches minces, où l'augmentation du temps de dépôt favorise la diffusion des atomes en surface et la formation de structures cristallines plus développées. Des résultats similaires ont été rapportés par A. Aikolu et M. H. Yükselici, qui ont montré que l'augmentation du temps de dépôt améliore la taille des grains et la qualité structurale des couches de CdS. Ainsi, l'augmentation de la taille des grains observée dans ce travail indique une amélioration de la cristallinité et une réduction des défauts aux joints de grains. La croissance continue de la structure bâtonnet d'une $H_{\max}=150.53$ nm, avec une accélération nette à 20 min, indiquant la formation de structures plus hautes que le dépôt de 5 min ($H_{\max}=55.28$ nm) [8].

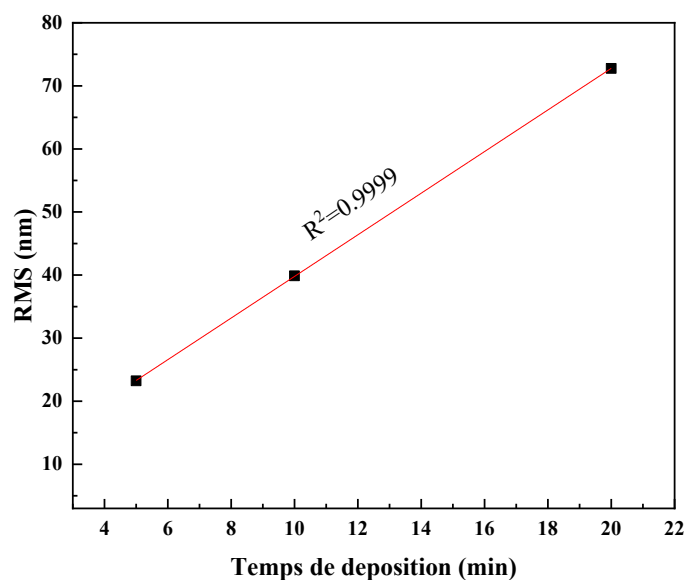


Figure III. 7 : Rugosité de surface (RMS) des couches minces de CdS déposées sur FTO à différents temps de dépôt à $E=-0.8$ V/ECS avec $T=65$ °C : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.

Les histogrammes de la figure III.9 montrent l'évolution de la distribution de taille des particules en fonction du temps de dépôt de sulfure de cadmium a différents temps de déposition : 5, 10 et 20 min a 65 C. Pour un temps court de 5 min (Figure III.8 a), la distribution est généralement centrée sur de petites tailles, avec une dispersion relativement faible entre -50 nm à 50 nm. Ce comportement est caractéristique d'un régime dominé par le phénomène de nucléation, où bien la formation de germes est prédominante et le dixième phénomène de croissance restent limités pour le dépôt de Cds/FTO.

Lorsque le temps de dépôt augmente à 10 min (Figure III.8 b), on observe un déplacement de la distribution vers des tailles plus grandes ainsi qu'un élargissement de l'histogramme entre -100 nm à 100 nm. Ce comportement traduit la croissance des particules existantes et le début d'un phénomène de coalescence entre grains voisins, c'est-à-dire la formation des agrégats des grains de CdS sur un substrat de type FTO.

À 20 min (Figure III.8 c), la distribution devient encore plus large et se décale davantage vers les grandes tailles, dans une large de gamme de distribution de taille de grains entre -200 nm à 200 nm. Cela suggère une croissance continue des particules accompagnées d'une agglomération plus importante, conduisant à une morphologie plus grossière et moins homogène. Ce phénomène est bien remarque sur les images 2D et 3D des couches minces de CdS (Figure III.5). Cette évolution reflète une distribution fortement dispersée, possiblement multimodale, indiquant la coexistence de plusieurs populations de particules. Cela traduit une intensification des mécanismes de croissance, notamment la coalescence et l'agglomération, conduisant à la formation de grains de plus grande taille.

L'augmentation du temps de dépôt de CdS/FTO (5, 10 et 20 min) induit un élargissement de la distribution granulométrique, une augmentation de la taille moyenne des particules, ainsi qu'une accentuation de l'asymétrie. Ces modifications microstructurales du dépôt peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés optiques et électroniques des couches minces de CdS/FTO.

Ce comportement est en accord avec les travaux de Singh et al [9]. CdS particle size distribution AFM, qui ont montré que l'augmentation du temps de dépôt conduit à une distribution granulométrique plus large et à la formation de grains de plus grande taille.

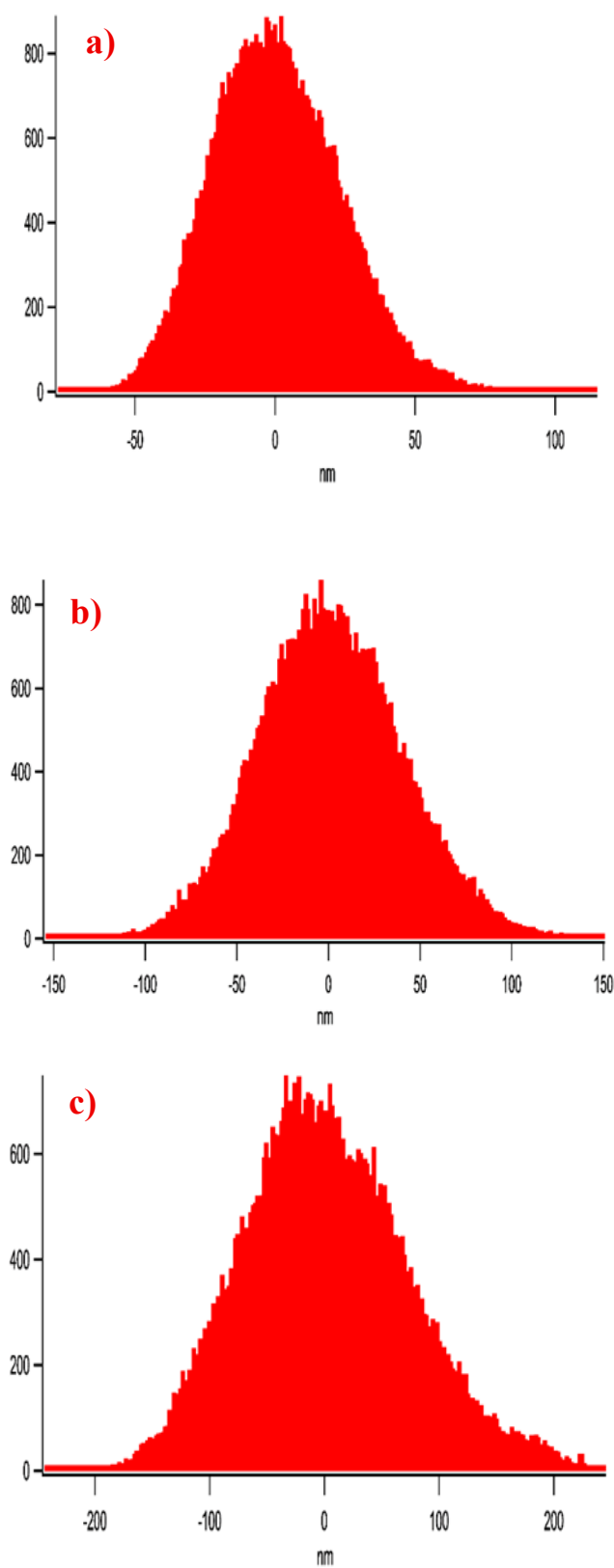


Figure III.8 : Histogramme de la distribution des particules dans les couches minces de CdS/FTO a différents temps de déposition : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min.

III.4 Caractérisation structurale par DRX

Les différents échantillons de notre travail ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Les expériences de DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD avec un rayonnement produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). L'analyse structurale par la diffraction des rayons X (DRX) sont réalisés au Centre de Recherche Nucléaire Birine (CRNB)-Djelfa.

La figure III.9 représente le spectre de diffraction des rayons X du couche mince de CdS à un potentiel de déposition fixée à -0.8 V/ECS dans solution de $0.1 \text{ M Cd}^{2+} + 0.1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$ température de 65°C sur une substrat de type FTO à $\text{pH} = 1.5$ et $t = 20 \text{ min}$. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du couche mince de CdS déposée à un potentiel de $-0,8 \text{ V/ECS}$ révèle une structure polycristalline caractérisée par la coexistence des phases cubique et hexagonale (phase majoritaire). Les pics observés correspondent aux plans Cub (200), Hex (110), Hex (112), Hex (102), Hex (105), Hex (101) et Hex (100), confirmant la formation du CdS avec différentes orientations cristallographiques. La présence simultanée des deux phases indique que le matériau obtenu n'est pas monophasé, mais présente une croissance cristalline mixte (Cub et Hex).

Les valeurs de l'angle de diffraction 2θ varient entre 31.01° et 60.91° , tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) est comprise entre 0.45° et 0.71° . Les faibles valeurs de FWHM observées pour les plans Cub (200) et Hex (100) traduisent une bonne cristallinité et une réduction des défauts structuraux. En revanche, le plan Hex (112), présentant la valeur de FWHM la plus élevée (0.71°), indique un degré de désordre cristallin plus important. Les résultats DRX (distance interarticulaire) sont regroupés dans le tableau III.4 est présentent des phrases mixtes similaires à celles rapportées par d'autres travaux pour le matériau CdS avec une structure cristallin hexagonal [10-24].

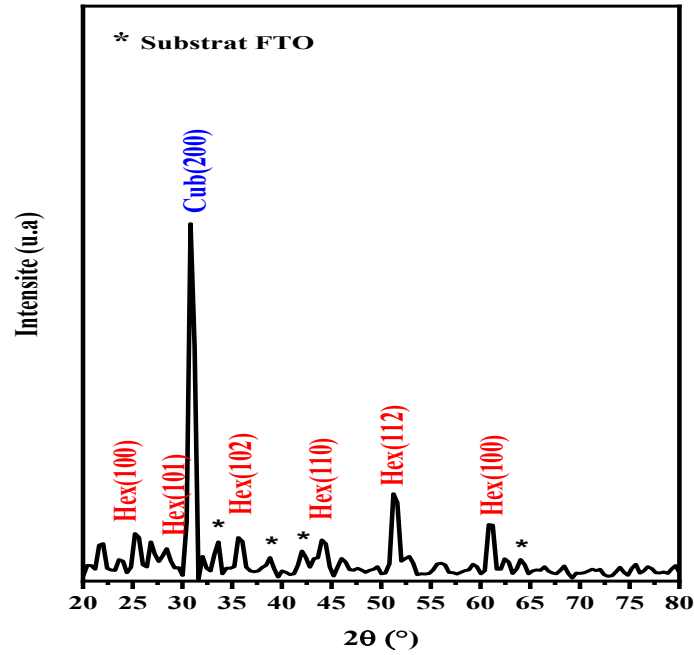


Figure III.9 : Spectre DRX du film mince de CdS sur un substrat d'FTO obtenus par électrodéposition à un potentiel de - 0.8 V/ECS avec $t=20$ min ($pH=1.5$).

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les contraintes (ε) et la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites, les contraintes et la densité de dislocation sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon les formules suivantes [25] :

$$D = \frac{0.94}{\beta \cos \theta}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

Où :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0.9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

δ : Densité de dislocation (liners m^{-2}).

ε : Contraintes (%).

Tableau III.4: Paramètres structuraux de CdS sur FTO obtenu par voie électrochimique.

-E (V / ECS)	Plans (hkl)	2θ(°)	FWHM(°)	D(nm)	$\delta 10^{-13}$ (Lignes /m²)	ϵ (%)
0.8	Cub (200)	31.041	0.450	36.5	7.45	9.6
	Hex (110)	43.882	0.652	26.3	1.44	11.7
	Hex(112)	51.423	0.711	24.84	1.60	11.0
	Hex(100)	61.014	0.453	40.95	5.96	5.5

La taille des cristallites calculée à partir de l'équation de Scherrer se situe entre 24.84 nm et 40.95 nm (tableau III.4). Le plan Hex (100) présente la taille de cristallite la plus élevée (40.95 nm), ce qui reflète une croissance cristalline plus développée et une meilleure organisation structurale. À l'inverse, les plans Hex (110) et Hex (112) montrent des tailles plus faibles, indiquant des domaines cristallins plus fins. Les valeurs de la densité de dislocations δ , de l'ordre de 10^{-13} lignes/m², renseignent sur la qualité cristalline des couches déposées. Le plan Hex (110) possède la plus faible densité de dislocations (1.44×10^{-13} lignes/m²), ce qui suggère une faible concentration de défauts cristallins. En revanche, les plans Cub (200) et Hex (100) présentent des valeurs plus élevées, probablement liées aux contraintes internes générées lors de l'élaboration dépôt par voie électrochimique. Les contraintes ϵ varient entre 5.5 % et 11.7 %, indiquant l'existence de déformations ou bien de défaut dans le réseau cristallin du CdS. Le plan Hex (100) présente la plus faible valeur de contrainte, ce qui confirme sa meilleure stabilité structurale et sa qualité cristalline supérieure pour ce matériau.

Dans l'ensemble, ces résultats par DRX montrent que la couche mince de CdS élaborée à un potentiel de - 0,8 V/ECS possèdent une bonne cristallinité avec une orientation préférentielle selon le plan Hex (100), favorable à l'amélioration des propriétés structurales et potentiellement des propriétés optoélectroniques du matériau.

III.5. Test de photodégradation

Par définition, le processus photodégradation ou bien photocatalytique des matériaux implique l'activation d'un film de sulfure de cadmium (CdS) par la lumière naturelle ou artificielle (LED). Comme indiqué dans la bibliographie, le sulfure de cadmium est un semi-conducteur, caractérisé par sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC), la région entre les deux bandes est appelée bande interdite ou l'énergie de gap (Eg) [26].

Généralement l'électron photogénéré (e-) peut réagir à la fois avec le colorant (bleu de méthyle dans notre cas) et les électrons accepteurs, sous forme de molécules d'oxygène adsorbées à l'interface des couches minces de CdS/FTO ou dissoutes dans l'eau, génèrent des anions superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) [27]. Le trou positif (h+) oxyde directement le polluant organique ou l'eau pour produire le radical libre hydroxyle $HO\cdot$ [28]. Alors que l'électron dans la bande de conduction (BC) réduit l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur de notre matériau.

III.5.1 Evolution de spectre UV-Visible en fonction de temps

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis du bleu de méthyle (BM) en fonction du temps d'illumination en présence de la couche mince CdS/FTO élaboré à différents temps de déposition électrochimique (5, 10 et 20 min) est représentée sur la figure III.7.

Les spectres d'absorbance à différents temps d'illumination montrent que l'absorbance diminue légèrement avec l'augmentation du temps d'irradiation par la lumière LED, ce qui indique que la concentration du bleu de méthyle (5×10^{-6}) diminue avec l'augmentation du temps d'illumination et par conséquent la dégradation d'BM.

On remarque aussi que le pic d'absorption à 660 nm caractéristique d'BM, qui diminue légèrement avec le temps en présence de CdS/FTO. La diminution la plus importante est observée pour l'échantillon déposé pendant 20 min, ce qui suggère une meilleure efficacité photocatalytique liée à une amélioration des propriétés optiques et structurales du film CdS/FTO. Des résultats similaires ont été observés par Soltani et al, qui ont rapporté une diminution progressive de l'absorbance du bleu de méthylène en présence de nanoparticules de CdS sous irradiation lumineuse [29].

Le processus de photodégradation est basé la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l c \quad (1)$$

Avec :

- $\varepsilon = 8.20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- $l = 1 \text{ cm}$
- $c = A/\varepsilon l$

Tableau III .5 : Paramètres d'absorbance et de concentration obtenus à partir des courbes UV–Visible lors de la photodégradation du bleu de méthylène par les couches minces de CdS déposées sur FTO.

Temps de déposition (min)	Temps de dégradation (min)	A (%)	C 10^{+6} (mol/L)	C /C ₀	Ln C/C ₀
5	0	0.406	4.951	1.000	0.000
	15	0.398	4.854	0.980	-0.020
	30	0.389	4.744	0.968	-0.043
	45	0.385	4.695	0.948	-0.053
	60	0.368	4.488	0.906	-0.099
	75	0.365	4.451	0.899	-0.106
	90	0.364	4.439	0.797	-0.109
10	0	0.407	4.963	1.000	0.000
	15	0.393	4.793	0.966	-0.035
	30	0.384	4.683	0.943	-0.059
	45	0.368	4.488	0.904	-0.101
	60	0.365	4.451	0.897	-0.109
	75	0.360	4.390	0.825	-0.122
	90	0.357	4.354	0.777	-0.131
20	0	0.407	4.963	1.000	0.000
	15	0.378	4.610	0.929	-0.074
	30	0.371	4.524	0.912	-0.092
	45	0.342	4.171	0.840	-0.174
	60	0.336	4.098	0.806	-0.191
	75	0.315	3.841	0.774	-0.256
	90	0.313	3.817	0.669	-0.263

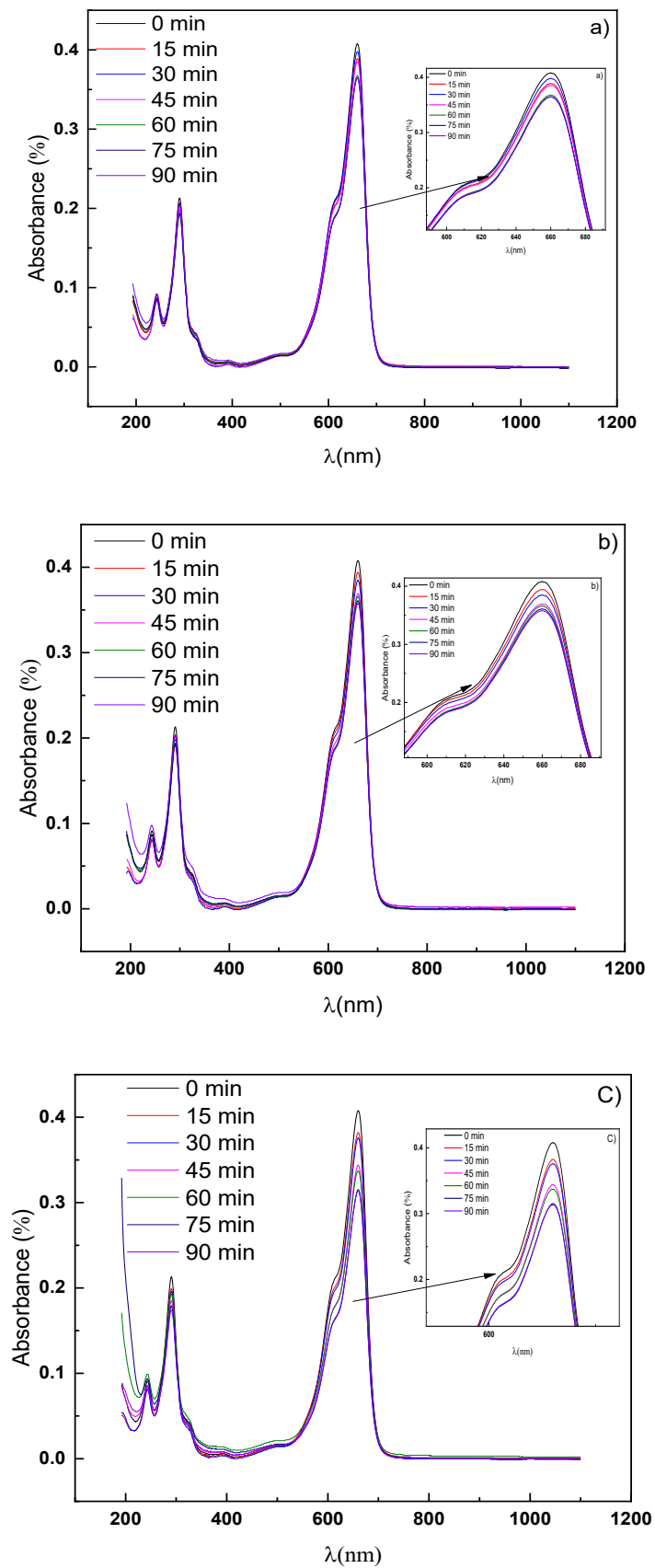


Figure III.10 : Courbes UV des couches minces CdS/FTO à différents de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W).

La variation du rapport C/C_0 en fonction du temps d'irradiation montre une diminution continue de la concentration relative du bleu de méthylène lors de la dégradation par la lumière LED. Les couches minces CdS/FTO présentent une activité photocatalytique croissante avec l'augmentation du temps de dépôt (5, 10 et 20 min), où l'échantillon obtenu à 20 min présente les meilleures performances de photodégradation. Ce comportement est attribué à une amélioration du transfert des charges et à une réduction du taux de recombinaison électron-trou. Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation des radicaux libres hydroxyles (OH), formés après la décomposition de l'eau oxygéné H_2O_2 . Des observations similaires ont été rapportées dans des couches minces à base de CdS utilisées pour la dégradation du bleu de méthylène [30].

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de dégradation du colorant et pour donner de sin formations essentielles pour l'utilisation des nanoparticules de sulfure de cadmium, plusieurs mécanismes sont donnés dans le littérature pour décrire la cinétique de dégradation. Dans ce travail de mémoire nous avons adapté un seul modèle cinétique sur la réaction de premier ordre.

Les courbes $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps présentent une évolution quasi linéaire (figure III.11), indiquant que la photodégradation du bleu de méthylène suit une cinétique de premier ordre. Une pente plus élevée est obtenue pour l'échantillon préparé à 20 min (figure III.11c), ce qui correspond à une constante cinétique plus importante (0.0032 min^{-1}) et traduit une activité photocatalytique supérieure. Des résultats similaires ont été signalés pour des systèmes photocatalytiques à base de CdS dans la littérature [31].

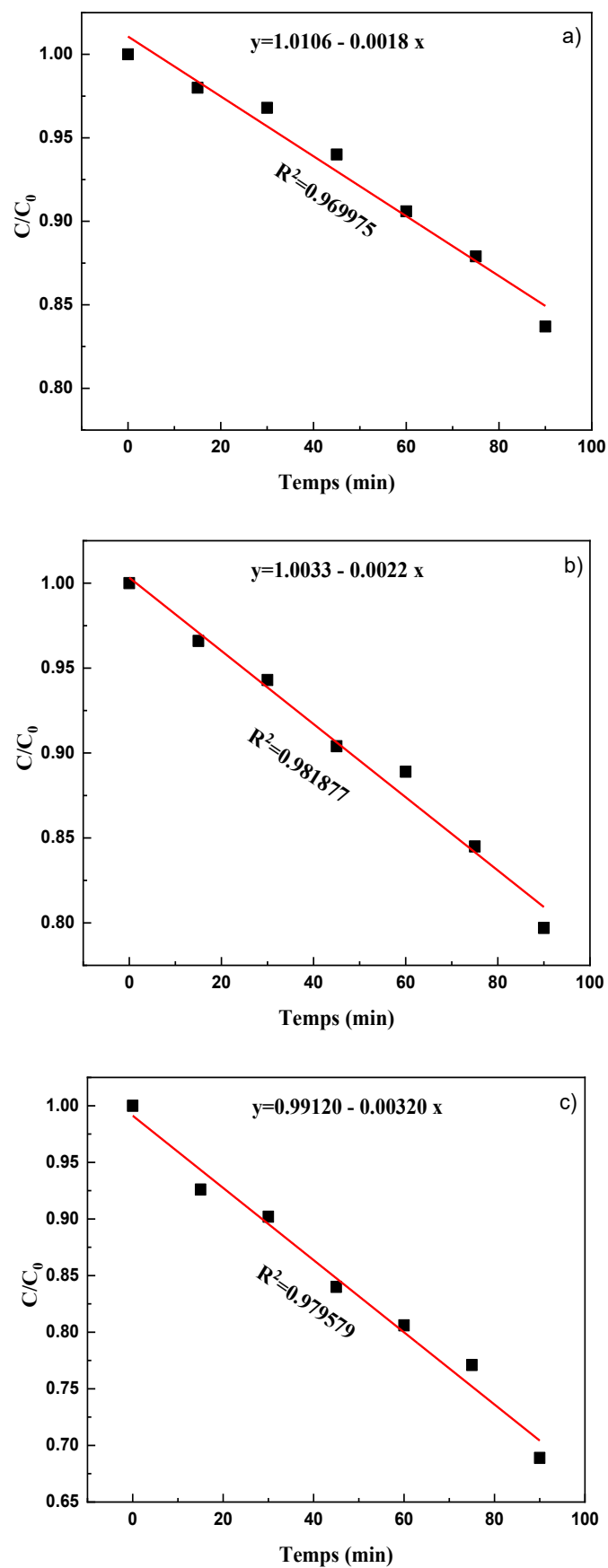


Figure III.11: Dégradation d'bleu de méthyle en fonction du temps en en présence de CdS/FTO à différent de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W).

Le tableau III.6 reporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que les couches minces CdS a des temps de déposition de 5, 10 et 20 min donne les meilleures vitesses de dégradation avec une constante de vitesse K de l'ordre 0,00195, 0.00240 et 0.00380 min^{-1} , respectivement.

Tableau III.6 : Constantes de vitesse et valeurs des coefficients de corrélation correspondants des couches CdS/FTO.

Temps (min)	5	10	20
K (min^{-1})	0.00195	0.00240	0.00380
R^2	0.961003	0.972954	0.972636

Une enquête plus approfondie sur les caractéristiques de la vitesse de dégradation photoélectrocatalytique a été obtenue à partir du tracé de la concentration d'BM en fonction du temps d'éclairage maintenue jusqu'à 120 min, comme en témoigne la figure III.8. Les concentrations initiales d'BM (C_0) et la vitesse de dégradation photocatalytique des composés organiques peuvent être expliquées par une réaction de pseudo-premier ordre (équation 1) [32], montré par la relation entre C et t suivante :

$$\ln(C_0/C) = k t \quad (2)$$

Où k est la constante de vitesse de la dégradation photoélectrocatalytique, t le temps d'irradiation, C_0 la concentration initiale d'BM et C la concentration de bleu de méthyle au temps t d'irradiation par la lumière LED (20 W). Après calcul, les valeurs de constante de vitesse de dégradation photoélectrocatalytique obtenues sont plus importantes sur les couches de CdS/FTO élaboré à temps de déposition 20 min que sur les couches CdS/FTO élaborés à 5 et 10 min. L'augmentation de la constante de vitesse peut être expliquée par le type de défaut et la concentration des lacunes d'oxygène.

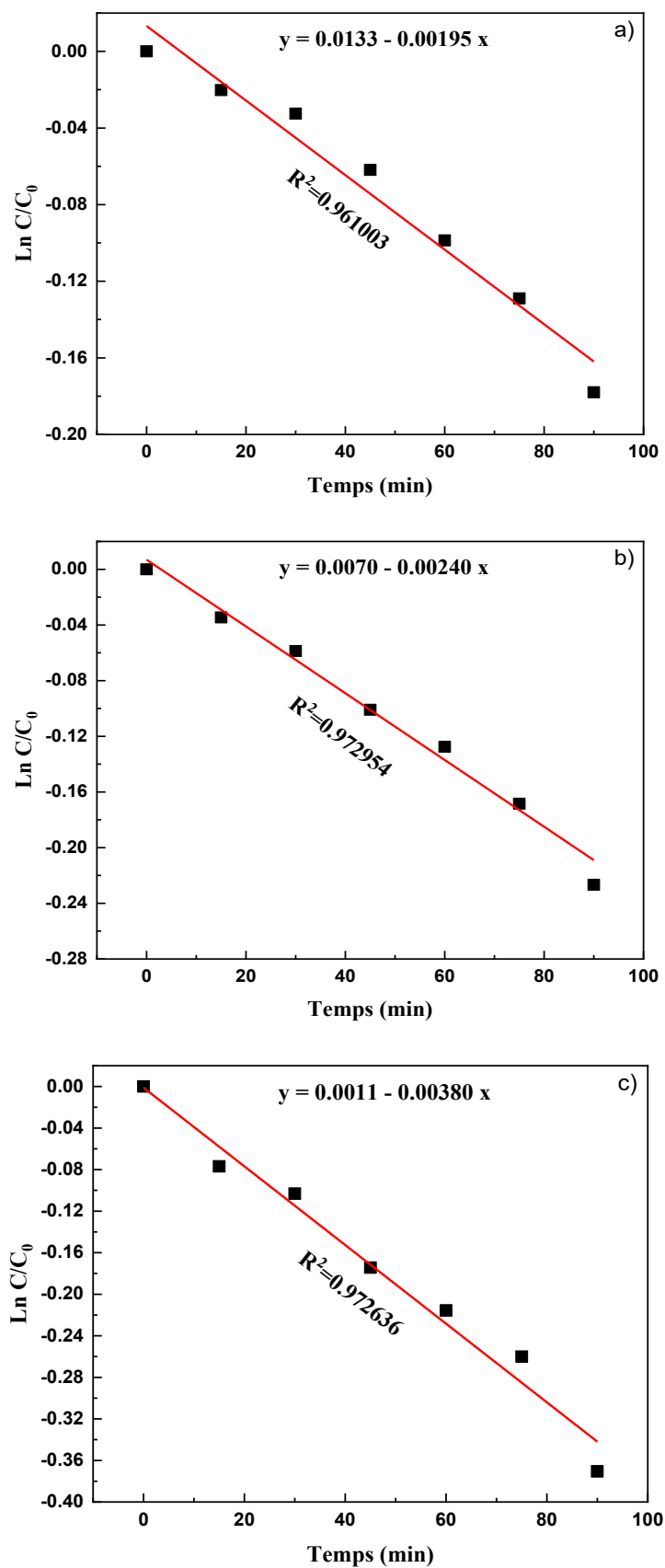


Figure III.12: Cinétique du pseudo première ordre relative a la dégradation d'bleu de méthyle par les couches mince de CdS/FTO à différent de temps : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min sous irradiation LED (20 W).

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les conditions d'électrodéposition influencent significativement les propriétés optiques, morphologiques et structurales des couches minces de CdS/FTO. L'ensemble des caractérisations réalisées a permis d'identifier l'échantillon présentant les meilleures performances pour la photodégradation du bleu de méthylène, confirmant ainsi l'intérêt de ces couches minces pour les applications photocatalytiques.

Références bibliographiques

- [1] V. J. Fulari, U. M. Chougale, A. S. Powar, S. V. Tikone, S. K. Shinde, G. M. Lohar, J. V. Thombare. Journal of Shivaji University (Science & Technology), 41(2) (2014) 1.
- [2] J.P. Singh, S. Pal, Y.K. Sharma, A. Nag. Journal of Optics, 53(5) (2024) 2.
- [3] N. Ghobadi, P. Sohrabi, H. Reza Hatami. Chemical Physics, 538 (2020) 110911.
- [4] A. Aikolu, M.H. Yükselici. Semiconductor Science and Technology, 26(5) (2011) 055012.
- [5] A.S. Aybek, H. Rüzgar. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21 (2017) 1.
- [6] M. Khan, M.S. Alam, B. Saha, S.F. Ahmed. Materials Today: Proceedings, 47 (2021) 2351.
- [7] H.M. Pathan, C.D. Lokhande. Bulletin of Materials Science, 27 (2004) 85.
- [8] A. Aikolu, M.H. Yükselici. Semiconductor Science and Technology, 26 (2011) 5.
- [9] V. Singh, P. Chauhan. Materials Characterization, 62(1) (2011) 43.
- [10] M. A. Shokhan Aliyev, M. El-rouby, Int. J. Thin. Film. Sci. 3 (2013) 195.
- [12] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya and Mohammed Bououdina, J Mater Sci: Mater Electron. 30 (2019) 6249.
- [13] A. Ishwarya Shivashankarappa, K R Sanjay, Nanosci.Nanotech. Resear. 3 (2015) 6.
- [14] N.Kumar, L P.Purohit, and Y.C, Chalcog. Lett. 12 (2015) 333.
- [15] M.L. Rusu, C.R. Stefan, M. Elisa, I.D. Feraru, I.C. Vasillia, C. Bartha, R.D. Trasca, E. Vasile, S. Peretz, J. Non. Cryst. Solids. 481 (2018) 435.
- [16] K. Karthik, P.M. Nikolova, A. Phuruangrat, S. Vijayalakshmi, H. Mahdizadeh, D. Radhika, A. A. Ojiaku, A. Rherari, V. Revathi, U. Verma, Catalytica 1 (2019) 40.
- [17] A. Shivashankarappa and K. R. Sanjay, Nanosci. Nanotechnol. Res. 3 (2015) 6.
- [18] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, Energy Procedia 33 (2013) 203.
- [19] A. Zyoud, I. Saa'deddin, S. Khudruj, Z.M. Hawash, D. Park, G. Campet, H.S. Hilal, solid. Stat. Sci. 18 (2013) 83.
- [20] H.I. Salim, O.I. Olusola, A.A. Ojo. K.A. Urasov, M.B Dergacheva, I. Dharmadasa. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 27 (7) (2016) 6786.
- [21] J. Ji, L. Guo, Q. Li, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Jia, Int. J. Hydrogen. Energy. 40 (2015) 3813.
- [22] R. K. Chava, N. Son, M. Kang, J. All. Com. 873 (2021) 159.
- [23] H. Lahmar, R. Kara, D.A. Hamza, and A. Cherifi, Phys. Status Solidi A 2024, 221, 2300978
- [24] A. Khaldi, M.R. Khelladi, N. Bouarissa. L.Tabourot, Optical and Quantum Electronics, 67 (2025) 1.
- [25] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingan, J. Mater Sci; Mater Electron.26 (2015) 4830.
- [26] A. Nezamzadeh-Ejhi, N. Moazzeni, J. Ind. Eng., 19 (2013) 1433.
- [27] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Water Res., 88 (2016) 428.

- [28] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R.S. Varma, Chem. rev.,117 (2017) 1445.
- [29] N.Soltani, E.Saion, M.Z.Hussein, M.Erfani, A.Abedini, G.Bahmanrokh, M.Navasery, P.Vaziri International Journal of Molecular Sciences, 13 (10) (2012) 12242.
- [30] V.Simeyon, P.Selvaraj, I. Paulraj Physica B: Condensed Matter, 545 (2018) 7.
- [31] R.A Wijaya, Journal of Electroanalytical Chemistry, 959 (2026) 118010.
- [32] S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown, M. Hashib, J. Environ. Manage, 92 (2011) 311.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) ont été élaborées sur des substrats conducteurs FTO par la technique d'électrodéposition. Cette méthode a été choisie en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à produire des couches homogènes adaptées aux applications photoélectrochimiques et photocatalytiques.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis de mettre en évidence les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches obtenues. Les spectres FTIR ont mis en évidence les vibrations caractéristiques associées aux liaisons Cd-S. Tandis qu'analyse par DRX ont confirmé la formation du CdS sous forme polycristalline. Les mesures optiques réalisées par spectroscopie UV-Visible ont révélé une bonne absorption dans le domaine visible ainsi qu'une énergie de bande interdite comprise entre 2.23 et 2.36 eV, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les couches minces de CdS. L'étude morphologique par AFM a montré une évolution de la taille des grains et de la rugosité de surface en fonction du temps de dépôt, traduisant la croissance progressive des couches sur le substrat FTO.

L'évaluation de l'activité photocatalytique a été effectuée à travers la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse. Les résultats ont montré une diminution progressive de la concentration du colorant au cours du temps, confirmant l'efficacité photocatalytique des couches élaborées. L'échantillon déposé pendant 20 minutes a présenté les meilleures performances, ce qui peut être attribué à l'amélioration de sa cristallinité, de sa morphologie et de ses propriétés optiques.

Les résultats obtenus démontrent que les couches minces de CdS déposées sur FTO constituent des matériaux prometteurs pour les applications photocatalytiques et le traitement des eaux contaminées par les polluants organiques. En perspective, l'optimisation des paramètres d'électrodéposition, le dopage du CdS ou l'élaboration d'hétérostructures avec d'autres semi-conducteurs pourraient permettre d'améliorer davantage les performances photocatalytiques de ces matériaux.

Résumé :

Dans ce travail, des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) ont été élaborées sur des substrats conducteurs de type FTO par la technique d'électrodéposition. L'objectif principal était d'étudier l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches obtenues, ainsi que d'évaluer leurs performances photocatalytiques dans la dégradation du bleu de méthylène. Les couches déposées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie UV-Visible et microscopie à force atomique (AFM). Les résultats ont confirmé la formation de couches de CdS présentant une structure polycristalline. La caractérisation électromagnétique a confirmé la formation de la liaison métal-non-métal de type Cd-S. L'énergie de bande interdite a été estimée entre 2.23-2.36 eV. L'analyse par AFM a montré que, la taille des grains des couches minces de CdS augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. L'étude photocatalytique a montré une diminution progressive de la concentration du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse (LED), l'échantillon déposé pendant 20 minutes présentant la meilleure activité photocatalytique.

Mots clés : Electrodéposition, CdS, AFM, DRX, FTIR, UV et photodégradation.

Abstract:

In this work, cadmium sulfide (CdS) thin films were deposited onto fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive substrates using the electrodeposition technique. The main objective was to investigate the effect of deposition time on the structural, morphological, and optical properties of the obtained films, as well as to evaluate their photocatalytic performance in the degradation of methylene blue dye. The deposited films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Visible spectroscopy, and atomic force microscopy (AFM). The results confirmed the formation of polycrystalline CdS thin films. Spectroscopic analysis also confirmed the presence of Cd-S bonds. The optical band gap energy was estimated to range from 2.23 to 2.36 eV. AFM analysis revealed that the grain size increased with increasing deposition time. Photocatalytic investigations showed a gradual decrease in methylene blue concentration under LED light irradiation, with the sample deposited for 20 minutes exhibiting the highest photocatalytic activity.

Keywords: Electrodeposition, CdS, FTO, AFM, XRD, FTIR, UV-Visible Spectroscopy and Photodegradation.

الملخص :

باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي. كان FTO على ركائز موصلة من نوع (CdS) في هذا العمل، تم تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الكاديوم كهدف الرئيسي دراسة تأثير زمن الترسيب على الخصائص البنيوية والمورفولوجية والبصرية للأغشية المحضرة، بالإضافة إلى تقييم أدائها التحفيزي، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (DRX) الضوئي في تفكيك صبغة أزرق الميثيلين. تم توصيف الأغشية المترسبة باستخدام حيود الأشعة السينية أكدت النتائج تشكل أغشية (AFM)، والمجهر بالقوة الذرية (UV-Visible)، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (FTIR) بتحويل فورييه وقدرت طاقة فجوة الحزمة بين 2.23 و 2.36 (Cd-S) ذات بنية متعددة البلورات. كما أكدت التحاليل الطيفية وجود رابطة كاديوم-كبريت CdS من أن حجم الحبيبات يزداد بزيادة زمن الترسيب. كما بينت الدراسة التحفيزية الضوئية انخفاضاً تدريجياً AFM و 2.36 إلكترون فولت. وأظهرت نتائج، حيث أظهر النموذج المترسب لمدة 20 دقيقة أفضل نشاط تحفيزي ضوئي LED في تركيز أزرق الميثيلين تحت إشعاع ضوئي من نوع

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، CdS، FTO، AFM، DRX، UV-Visible، التحلل الضوئي